

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

DESARROLLO DE CATALIZADORES INVERSOS CeO_2/CuO
PARA PROCESOS DE PRODUCCIÓN/PURIFICACIÓN DE
HIDRÓGENO.

Memoria presentada por Antonio López Cámara para optar al
título de Doctor en Química.

Director: Dr. Arturo Martínez Arias

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

2013

**A mi familia,
y a Laura**

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) bajo la dirección del Profesor Arturo Martínez Arias, al que quiero expresar mi profundo agradecimiento por su apoyo y ayuda a lo largo de los últimos años.

Quisiera agradecer también al Consejo Superior de Investigaciones Científicas la concesión de la beca JAE-Predoc, cofinanciada por el Fondo Social Europeo en el marco del Programa Operativo FSE 2007-2013 Plurirregional de adaptabilidad y Empleo, que ha hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral.

De igual modo, deseo agradecer la financiación recibida a través de diferentes proyectos de investigación, así como a todo el personal que trabaja o ha trabajado en los mismos:

Al proyecto titulado *"Novel catalysts based on modified combinations between copper and cerium oxides for hydrogen purification processes"* (2008HU0017), financiado por el CSIC y la Academia de Ciencias Húngaras y dirigido por los Profesores Arturo Martínez Arias y Zoltán Schay.

Al proyecto titulado *"Catalizadores basados en configuraciones inversas CeO₂/CuO para procesos de producción/purificación de hidrógeno"* (CTQ2009-14527), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y dirigido por el Profesor Arturo Martínez Arias.

Y finalmente al proyecto titulado *"Diversificación energética mediante sistemas de generación basados en pilas de combustible"* (DIVERCEL, S2009/ENE-1475), financiado por la Comunidad de Madrid y dirigido por la Doctora Loreto Daza Bertrand.

Deseo agradecer, igualmente, a la dirección del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, así como a todo el personal del mismo, la ayuda y facilidades prestadas a lo largo de los años que he tenido la suerte de trabajar en este centro. En particular, me gustaría destacar la labor del personal de mantenimiento y del Servicio de Apoyo a la Investigación, cuyo enorme trabajo "en la sombra" hace posible que se pueda llevar a buen término el trabajo del personal investigador.

Dentro de la presente Tesis Doctoral, una parte importante de los resultados expuestos se han obtenido como fruto de la colaboración con otros grupos de investigación, a los que quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Profesor José Rodríguez por hacer posible mi estancia en las instalaciones del National Synchrotron Light Source, perteneciente al Brookhaven National Laboratory (Nueva York, USA), donde pude realizar experimentos *Operando* XRD y XAS, así como a los Doctores Jonathan Hanson,

Laura Barrio, Rui Si y Gong Zhou por su ayuda en el análisis y la interpretación de los datos obtenidos y, especialmente, por la enorme cantidad de horas que pasaron midiendo en el sincrotrón.

Al Profesor Christopher Hardacre por permitirme la realización de una estancia en la Queen's University (Belfast, UK) para la realización de los experimentos SSITKA-DRIFTS, así como al Doctor Sarayute Chansai por la supervisión y ayuda en la realización de los mismos.

Al Doctor Michael Hävecker y el resto del personal de la estación ISSS del sincrotrón BESSY II por la ayuda prestada durante la realización de los experimentos XPS in-situ, y al Profesor José Carlos Conesa y a Manuel Monte por compartir conmigo los largos días realizando medidas.

Al Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, y especialmente al Doctor Ramón Fernández-Ruiz, por la realización de los análisis TXRF.

Al Doctor Vicente Cortés, por el análisis realizado mediante espectroscopía Raman.

Al Profesor Zoltán Schay y a Zsuzsanna Koppány, del Instituto de Isótopos de la Academia de Ciencias Húngaras, por la realización de los ensayos H₂-TPR.

A la Doctora Ana Belén Hungría, de la Universidad de Cádiz, por la realización de micrografías TEM durante las primeras fases del estudio de los catalizadores inversos analizados.

A la Doctora Anna Kubacka, por la realización de los experimentos DRIFTS in-situ durante el proceso de calcinación de los catalizadores.

Me gustaría finalmente agradecer el trabajo del Doctor Daniel Gamarra, cuya Tesis Doctoral, dirigida por los Profesores Arturo Martínez Arias y José Carlos Conesa, puso las bases sobre las que se asienta el desarrollo de los catalizadores inversos estudiados y, por tanto, la realización de la presente memoria, así como a los Doctores Aitor Hornés y Parthasarathi Bera, con quienes tuve el placer de trabajar durante las primeras etapas de esta Tesis Doctoral.

Además, quisiera agradecer, de corazón, a todas las personas han estado a mi lado durante los últimos años, gracias a las cuales los momentos malos han sido menos malos, y los momentos buenos, mejores.

A todos las personas que están o han estado en el grupo de investigación, Dani, Aitor, Parto, Carol, Arturo, Marcos, José Carlos, Ana B., Anna, Fer, Cristina, Lola, Ana R., Kostas, Carlos, Nati, Pablo, Manuel, Mario, Raquel, Ana I., Patricia y Jaime, con quienes he compartido una gran cantidad de buenos momentos, y que han hecho que venir a trabajar sea más fácil cada día.

A Sergio, Horti, Raquel P., Laura, Esteban, Rosa, Cristina, Gofuen, Paco... y todos los demás compañeros del ICP con los que he compartido café, comida, partidos de baloncesto, celebraciones de tesis, congresos, fiestas de Navidad y todo lo que se pusiera por delante.

A todos los compañeros que tuve el placer de conocer durante mis estancias en Belfast y Nueva York, que me ayudaron a que todo el tiempo que pasé en sitios tan distintos me sintiera casi como en casa: Nati, Roberto, Cristina, Jose, Tom, Lucy, Indhira, Shanka, Mayte, Didier, Stephanus, Guillaume... y, especialmente, Laura, sin quien probablemente no hubiera sobrevivido en mi aventura americana.

A mis amigos, especialmente a Patricia, "Vikingo", Miguel, Jéssica, Fran, Jose y Vicente, quienes sé que, aunque estén a muchos kilómetros, estarán cerca si los necesito.

A mi familia; a mi abuela, a mi hermana y, especialmente, a mi madre y a mi padre, con quienes he pasado momentos difíciles, pero de los que, por muchas cosas que hayan pasado, nunca he dudado ni por un segundo de su cariño, y que espero que sepan que los quiero mucho, aunque lo diga menos de lo que debería.

Y, sobre todo, a Laura, la persona a la que quiero y por la que me levanto todos los días de la cama, la que mejor me conoce y aún así me soporta. Gracias.

ACRÓNIMOS

AFC: *Alkaline Fuel Cell* - Pila de combustible alcalina.

CO-PROX: *CO PReferential OXidation* - Oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en hidrógeno.

CO-TPR: *Temperature Programmed Reduction under CO* - Reducción a temperatura programada bajo CO.

DFT: *Density Functional Theory* - Teoría del funcional de la densidad.

DRIFTS: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy* - Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier.

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetría de barrido diferencial.

EDX: *Energy Dispersive X-Ray spectroscopy* - Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.

EPR: *Electron Paramagnetic Resonance* - Resonancia paramagnética electrónica.

EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure* - Estructura fina extendida de absorción de rayos X.

FTIR: *Fourier-Transform InfraRed spectroscopy* - Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

GC: *Gas Chromatography* - Cromatografía de gases.

H₂-TPR: *Temperature Programmed Reduction under H₂* - Reducción a temperatura programada bajo H₂.

HT-WGS: *High Temperature Water-Gas Shift* - Reacción de desplazamiento del gas de agua a alta temperatura.

IR: *InfraRed spectroscopy* - Espectroscopía infrarroja.

ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy* - Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo.

LT-WGS: *Low Temperature Water-Gas Shift* - Reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura.

MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cell* - Pila de combustible de carbonatos fundidos.

MS: *Mass Spectrometry* - Espectrometría de masas.

OWGS: *Oxygen Assisted Water-Gas Shift* - Reacción de desplazamiento del gas de agua asistida por oxígeno.

PAFC: *Phosphoric Acid Fuel Cell* - Pila de combustible de ácido fosfórico.

PEMFC: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - Pila de combustible de membrana de intercambio protónico.

RWGS: *Reverse Water-Gas Shift* - Reacción de desplazamiento del gas de agua inversa.

S_{BET}: Área superficial específica calculada mediante el método BET.

SMR: *Steam Methane Reforming* - Reformado húmedo de metano.

SOFC: *Solid Oxide Fuel Cell* - Pila de combustible de óxido sólido.

SSITKA: *Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis* - Análisis cinético de especies transitorias isotópicamente marcadas en estado estacionario.

STM: *Scanning Tunneling Microscopy* - Microscopía de efecto túnel.

TEM: *Transmission Electron Microscopy* - Microscopía electrónica de transmisión.

TGA: *ThermoGravimetric Analysis* - Análisis termogravimétrico.

TOF: *TurnOver Frequency* - Frecuencia de conversión.

TPD: *Temperature Programmed Desorption* - Desorción a temperatura programada.

TPO: *Temperature Programmed Oxidation* - Oxidación a temperatura programada.

TPR: *Temperature Programmed Reduction* - Reducción a temperatura programada.

TXRF: *Total reflection X-Ray Fluorescence* - Espectrometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total.

WGS: *Water-Gas Shift* - Reacción de desplazamiento del gas de agua.

XANES: *X-ray Absorption Near-Edge Structure* - Estructura cerca del borde de absorción de rayos X.

XAFS: *X-ray Absorption Fine Structure* - Estructura fina de absorción de rayos X.

XAS: *X-ray Absorption Spectroscopy* - Espectroscopía de absorción de rayos X.

XRD: *X-Ray Diffraction* - Difracción de rayos X.

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

ÍNDICE GENERAL

<u>CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN</u>	1
1.- INTRODUCCIÓN GENERAL	3
1.1.- Crecientes necesidades energéticas y problemas asociados	3
1.2.- Pilas de combustible	6
1.2.1.- Generalidades	6
1.2.2.- Funcionamiento de las pilas de combustible	8
1.2.3.- Clasificación de las pilas de combustible	10
1.3.- Hidrógeno	12
1.3.1.- Producción	13
1.3.2.- Almacenamiento y distribución	17
1.3.3.- Procesos de purificación de hidrógeno	17
2.- SISTEMAS CU- CeO_2 PARA CO-PROX	24
3.- SISTEMAS CU- CeO_2 PARA WGS	48
4.- OBJETIVO GENERAL Y MOTIVACIÓN DE LA MEMORIA	67
5.- BIBLIOGRAFÍA	71
 <u>CAPÍTULO II - EXPERIMENTAL</u>	 81
1.- SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	83
1.1.- Nomenclatura	85
2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	86
2.1.- Análisis químico	86
2.2.- Isotermas de adsorción de N_2	87
2.3.- Difracción de rayos X (XRD)	88
2.4.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	90
2.5.- Espectroscopía infrarroja (IR)	91
2.6.- Espectroscopía Raman	94
2.7.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	95
2.8.- Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	98
2.9.- Análisis térmicos	99
2.10.- Espectrometría de masas (MS)	101
2.11.- Cromatografía de gases (GC)	103

3.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	104
3.1.- Ensayos de actividad catalítica en condiciones CO-PROX.....	104
3.2.- Ensayos de actividad catalítica en condiciones WGS.....	106
4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN CONDICIONES DE REACCIÓN.....	108
3.1.- Ensayos <i>Operando</i> -DRIFTS.....	108
3.1.- Ensayos <i>Operando</i> -XRD.....	109
3.1.- Ensayos <i>Operando</i> -XAS.....	110
3.1.- Ensayos Combinados XRD-XAS.....	110
3.1.- Ensayos SSITKA-DRIFTS.....	111
5.- BIBLIOGRAFÍA.....	115

CAPÍTULO III - OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS.....117

1.- ¿POR QUÉ CATALIZADORES INVERSOS?.....	119
2.- OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS.....	125
2.1.- Efecto de la relación Cu/Ce.....	125
2.1.1.- <i>Caracterización</i>	125
2.1.2.- <i>Actividad catalítica</i>	129
2.2.- Efecto del dopaje de la fase de cobre.....	132
2.2.1.- <i>Caracterización</i>	132
2.2.2.- <i>Ensayos Operando-DRIFTS</i>	135
2.3.- Efecto de la temperatura y atmósfera de calcinación.....	140
2.3.1.- <i>Caracterización</i>	142
2.3.2.- <i>Actividad catalítica</i>	147
3.- BIBLIOGRAFÍA.....	151

CAPÍTULO IV - CARACTERIZACIÓN.....155

1.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	157
1.1.- Análisis químico.....	157
1.2.- Área superficial.....	158
1.3.- Difracción de rayos X (XRD).....	158
1.4.- Espectroscopía Raman.....	160
1.5.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	161
1.6.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	165

2.- CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES REDOX.....	168
2.1.- Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR).....	168
2.2.- Experimentos combinados XANES-XRD.....	172
3.- BIBLIOGRAFÍA.....	175
<u>CAPÍTULO V - SISTEMAS INVERSOS CeO₂/CuO PARA CO-PROX</u>	177
1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES CO-PROX.....	179
1.1.- Experimentos XPS in-situ.....	179
1.2.- Experimentos <i>Operando</i> -XAS.....	186
1.3.- Ensayos <i>Operando</i> -DRIFTS.....	191
1.3.1.- Ensayos <i>Operando</i> -DRIFTS sobre el catalizador Cu ₆ Ce ₄	291
1.3.2.- Efecto del dopaje de la fase de cobre.....	204
2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	210
2.1.- Actividad y en la oxidación separada de CO y H ₂	211
2.2.- Actividad y selectividad en la oxidación preferencial de CO.....	213
2.3.- Efecto de CO- y H ₂ O en la oxidación preferencial de CO.....	215
3.- DISCUSIÓN GENERAL.....	221
4.- BIBLIOGRAFÍA.....	225
<u>CAPÍTULO VI - SISTEMAS INVERSOS CeO₂/CuO PARA WGS</u>	229
1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES WGS.....	231
1.1.- Experimentos XPS in-situ y correlación mediante DRIFTS.....	232
1.2.- Experimentos <i>Operando</i> -XRD.....	240
1.3.- Experimentos SSITKA-DRIFTS.....	244
2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	253
2.1.- Actividad para la reacción WGS.....	253
2.2.- Efecto de la presencia de CO ₂ y H ₂	255
2.3.- Efecto de la presencia de O ₂ . Reacción WGS asistida por oxígeno.....	259
3.- DISCUSIÓN GENERAL.....	264
4.- BIBLIOGRAFÍA.....	269
<u>CAPÍTULO VII - CONCLUSIONES</u>	273

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
1.1.- CRECIENTES NECESIDADES ENERGÉTICAS Y PROBLEMAS ASOCIADOS	3
1.2.- PILAS DE COMBUSTIBLE.....	6
1.2.1.- Generalidades	6
1.2.2.- Funcionamiento de las pilas de combustible.....	8
1.2.3.- Clasificación de las pilas de combustible	10
1.3.- HIDRÓGENO	12
1.3.1.- Producción	13
1.3.2.- Almacenamiento y distribución	17
1.3.3.- Procesos de purificación de hidrógeno	17
2.- SISTEMAS Cu-CeO₂ PARA CO-PROX.....	24
3.- SISTEMAS Cu-CeO₂ PARA WGS	48
4.- OBJETIVO GENERAL Y MOTIVACIÓN DE LA MEMORIA	67
5.- BIBLIOGRAFÍA	71

1.- INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1.- CRECIENTES NECESIDADES ENERGÉTICAS Y PROBLEMAS ASOCIADOS

Las necesidades energéticas globales han venido incrementándose de forma constante durante las últimas décadas, y es previsible que este incremento se siga produciendo en las próximas (Figura 1.1). Esto se debe especialmente al incremento de la actividad económica de los países emergentes, particularmente de Brasil, Rusia, India y China, comúnmente denominados como BRIC, y considerando también el aumento poblacional previsto ⁽¹⁾.

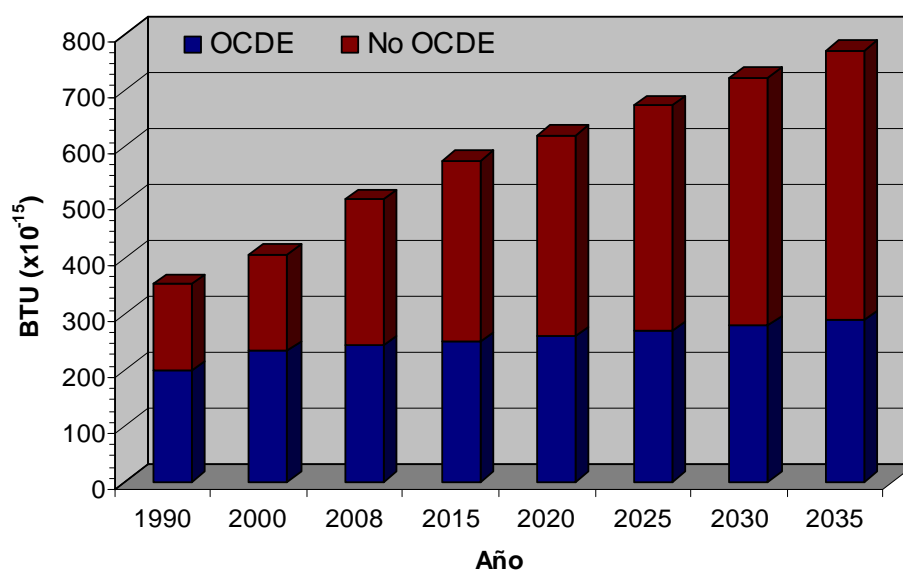


Figura 1.1.- Evolución del consumo mundial de energía y estimación de su proyección futura ⁽¹⁾ (BTU se refiere a "British Thermal Units", - 1 BTU = 252 calorías -).

Se prevé que los combustibles fósiles sigan siendo, como hasta ahora, la principal fuente de energía y que, entre ellos, los combustibles líquidos, principalmente los derivados del petróleo, sean los que aporten un mayor porcentaje de esta energía, especialmente en el sector del transporte. Las energías renovables, por su parte, serán las que experimenten un mayor crecimiento relativo, pudiendo llegar a suponer cerca de un 15% de la energía total consumida hacia el año 2035 (Figura 1.2) ⁽¹⁾.

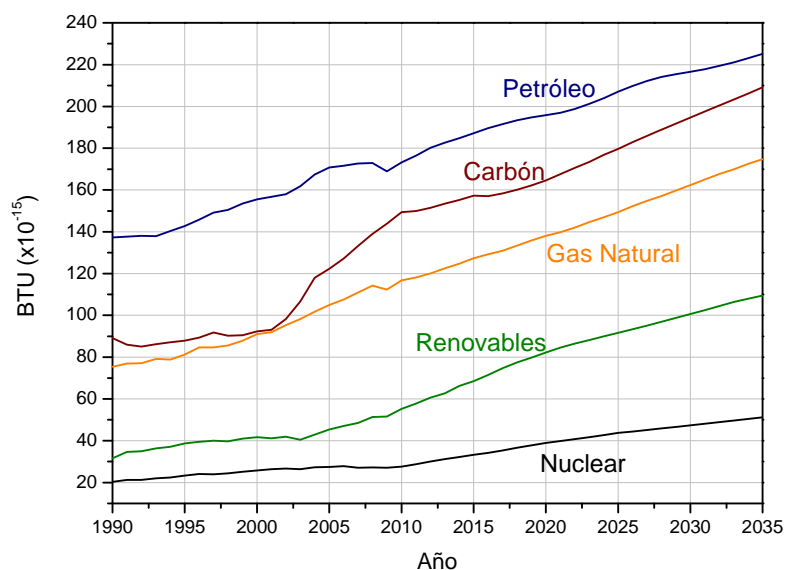


Figura 1.2.- Evolución del consumo energético mundial por tipo de combustible y estimación de su proyección futura ⁽¹⁾.

A pesar de este incremento en la importancia relativa de las fuentes de energía renovables, la gran mayoría son y seguirán siendo en un futuro a corto y medio plazo fuentes que emitan dióxido de carbono (CO_2) durante su manejo. Se prevé que esto traiga como resultado que las emisiones globales de CO_2 (procedentes del consumo de energía) se incrementen desde las aproximadamente 30 mil millones de toneladas producidas en 2008 a más de 43 mil millones en 2035. Ello es debido principalmente a un previsible aumento de la emisión de CO_2 per cápita en los países emergentes, lo que unido al incremento de la población mundial contrarrestará la disminución prevista de las emisiones de CO_2 per cápita en los países de la OCDE (Figura 1.3) ⁽¹⁾.

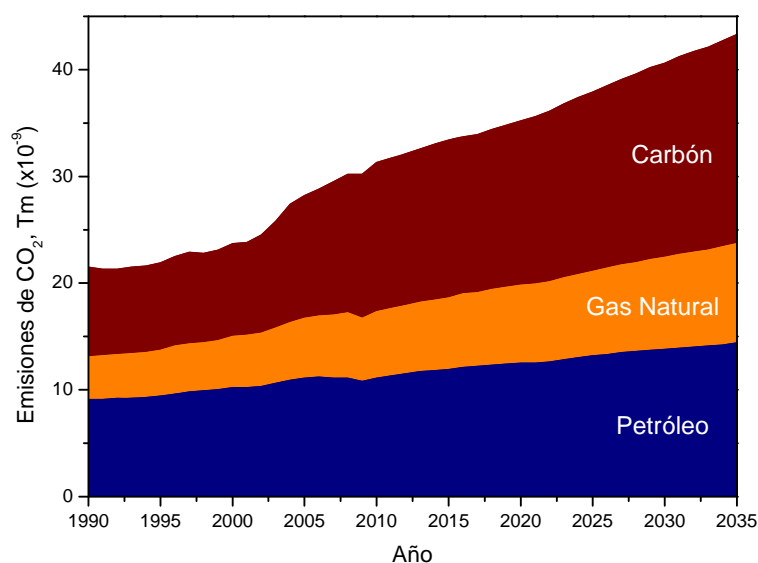


Figura 1.3.- Evolución de las emisiones mundiales de CO_2 y estimación de su proyección futura ⁽¹⁾.

Como consecuencia de este uso masivo de combustibles fósiles, se ha producido un incremento muy importante de la concentración atmosférica de CO_2 desde la revolución industrial en el siglo XIX, pero especialmente importante en las últimas décadas (Figura 1.4) ⁽²⁾.

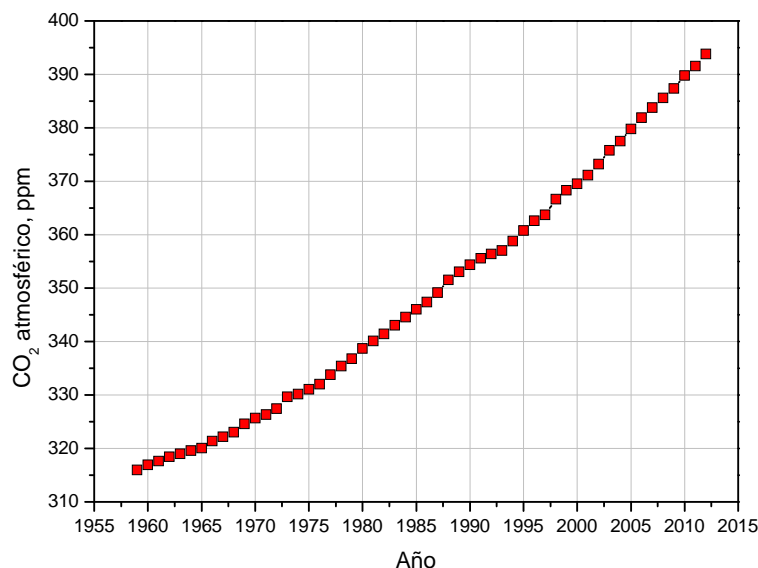


Figura 1.4.- Evolución del CO_2 atmosférico durante el periodo 1959-2012 ⁽²⁾.

Puesto que el CO_2 es un gas de efecto invernadero, es decir, absorbe radiación en el espectro infrarrojo en el que emite la Tierra y, por tanto, no permite que esta radiación escape de nuestra atmósfera, el aumento de la concentración de CO_2 es una de las principales causas que están produciendo, o al menos acelerando, el cambio climático que estamos padeciendo en la actualidad. Sus principales exponentes son el aumento de la temperatura media global tanto atmosférica como oceánica, la pérdida generalizada de hielo y la consiguiente elevación del nivel del mar.

Tal y como estableció el panel intergubernamental del cambio climático en 2007 ⁽³⁾: “El calentamiento climático es inequívoco ahora que hay evidencias del aumento en la temperatura global del aire y el océano, de la pérdida generalizada de hielo y del aumento del nivel medio del mar. La mayoría del calentamiento global medio de los últimos 50 años es muy probablemente debido al aumento de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero.”

A todos los problemas medioambientales derivados de una dependencia excesiva de los combustibles fósiles para la producción de energía hay que añadir el hecho de que las reservas de estos combustibles están muy irregularmente distribuidas ⁽⁴⁾ (como ejemplo, el 40% de las reservas mundiales de petróleo se sitúan en Oriente Medio), lo que provoca una enorme dependencia económica respecto a zonas generalmente de gran agitación.

Además, hay que añadir que, en un plazo más o menos largo de tiempo, las reservas de combustibles fósiles se agotarán y, en cualquier caso, conforme vayan disminuyendo, el precio de estos recursos tenderá a incrementarse.

Se plantean diferentes posibles líneas de actuación para intentar combatir todos estos problemas económicos y medioambientales. Una de ellas consistiría en la utilización de portadores de energía limpios – en su uso y dependiendo también del tipo de sistema empleado para la extracción de su energía – como el hidrógeno, que al utilizarse sólo genera, en principio, agua, con lo que además se eliminaría o minimizaría el problema de la emisión de otros contaminantes producidos al utilizar combustibles fósiles (NO_x , VOCs, SO_2 ...) ⁽⁵⁾.

La situación menos dañina sería posiblemente la obtención de hidrógeno a partir de agua obteniendo la energía para ello de fuentes renovables, lo que implicaría, en principio, una emisión nula de CO_2 a la atmósfera. Sin embargo, tanto en la actualidad como a corto y medio plazo, esto no es posible puesto que las tecnologías para llevarlo a cabo deben desarrollarse mucho en términos de eficiencia y rentabilidad ⁽⁶⁾. Ello motiva que la producción de hidrógeno se lleve a cabo en la actualidad casi exclusivamente mediante procesos de reformado de hidrocarburos ⁽⁷⁾.

La utilización de hidrógeno como portador de energía puede, sin embargo, contribuir a la reducción de emisiones de CO_2 incluso en el caso en el que se obtenga a partir de combustibles fósiles, pues se eliminaría el problema de la deslocalización de las emisiones, concentrándose más localmente y pudiendo actuar de manera mucho más eficiente en su disminución.

Por otro lado, la utilización del hidrógeno como vector energético abre la puerta al desarrollo de la tecnología de pilas de combustible (en particular en el sector transporte), con las cuales se puede alcanzar una eficiencia energética mayor que con los motores de combustión interna al basarse en un sistema de conversión directa de energía química a energía eléctrica, no estando sujetas, por tanto, a las limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot propias de cualquier máquina térmica ⁽⁸⁾.

1.2.- PILAS DE COMBUSTIBLE

1.2.1.- Generalidades

Los principios en los que se basa el funcionamiento de las pilas de combustible fueron descubiertos por el científico Christian Friedrich Schönbein en 1838, durante sus investigaciones acerca del gas ozono ⁽⁹⁾, pero fue William Grove el primero en darse cuenta de que, si se podía obtener hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una corriente eléctrica, el proceso inverso

también debería ser posible ⁽¹⁰⁾, hecho que demostró construyendo la primera pila de combustible en 1843.

Las aplicaciones de las pilas de combustible eran, no obstante, inexistentes en aquella época y tuvo que pasar más de un siglo para que se encontrara alguna. Así, en la década de 1950 se comenzó el desarrollo, por parte de General Electric, de las pilas de combustible que aportarían la energía en la programa Gemini de la NASA que se anunció en 1962 ⁽¹¹⁾.

Hasta ahora, las pilas de combustible han estado limitadas, en la mayoría de los casos, a aplicaciones muy marginales, sin suponer una parte importante de la generación de la energía consumida. Sin embargo, en los últimos tiempos se está asistiendo a una cada vez mayor presencia de esta tecnología, puesto que su utilización tiene importantes ventajas respecto a los motores tradicionales.

Como ya se ha expuesto, la principal de estas ventajas es el hecho de ser capaces de desarrollar una alta eficiencia en la conversión de energía al no estar sujetas a las limitaciones termodinámicas propias del ciclo de Carnot. En segundo lugar, las pilas de combustible no son contaminantes en su uso si utilizan hidrógeno como combustible pues los únicos productos son electricidad, agua y calor. Incluso aunque se alimenten directamente con hidrocarburos, las emisiones de NO_x, SO_x y partículas son virtualmente nulas ^(12, 13, 14).

Estos sistemas, además, no tienen partes móviles, lo que hace que sean silenciosos y requieran potencialmente menores gastos de mantenimiento; igualmente, la ausencia de partes móviles facilita un mayor tiempo de vida. Por otro lado, cuentan con una elevada adaptabilidad en términos del voltaje y potencia que pueden desarrollar debido a su modularidad ⁽¹⁵⁾.

Sin embargo, y a pesar de todas estas ventajas potenciales, todavía existen muchas barreras para la utilización a gran escala de la tecnología de pilas de combustible, especialmente relacionadas con su alto coste actual y con su todavía no demasiado elevadas durabilidad y fiabilidad ⁽¹⁵⁾. Esto provoca que, actualmente, las pilas de combustible sólo sean económicamente competitivas en aplicaciones muy específicas como ciertas aplicaciones aeroespaciales.

Otra de las barreras para el uso generalizado de las pilas de combustible radica en las dificultades derivadas de utilizar hidrógeno como combustible. A pesar de las múltiples ventajas de su utilización, a día de hoy el hidrógeno presenta numerosos problemas relacionados con su producción, distribución y almacenamiento ⁽¹⁶⁾.

1.2.2.- Funcionamiento de las pilas de combustible

Como se ha comentado, una pila de combustible es un dispositivo galvánico capaz de transformar la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica ⁽¹²⁾. Al contrario que una pila convencional, que se agota en el momento en el que se consume el electrolito almacenado, las pilas de combustible son capaces de funcionar de forma continua mientras se les siga suministrando combustible.

Los motores de combustión queman un combustible, por ejemplo hidrógeno ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$), para obtener calor con el que se genera energía mecánica que puede ser aprovechada directamente o convertida en electricidad mediante un generador; en cambio, las pilas de combustible son capaces de transformar la energía química del combustible en energía eléctrica en un solo paso, esquivando así las limitaciones termodinámicas propias de una máquina térmica y siendo así potencialmente mucho más eficientes.

Termodinámicamente hablando, la máxima energía que puede obtenerse a partir de una reacción química viene determinada, según las leyes de la termodinámica, por la variación de la energía libre de Gibbs (δG) de esa reacción, que viene dada por la Ecuación 1.1 ⁽¹⁷⁾:

$$\delta G = \delta H - T \delta S \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde T es la temperatura y δH y δS la variación de la entalpía y entropía de la reacción respectivamente, datos que están tabulados para los diferentes compuestos. Este valor, en condiciones estándar para la reacción de combustión del hidrógeno, es de -237 kJ mol^{-1} .

A partir del valor de la energía libre de Gibbs de la reacción se puede obtener el voltaje máximo, δE , que se puede obtener en una pila de combustible mediante la Ecuación 1.2 ⁽¹⁷⁾:

$$\delta E = -nF \delta G \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción y F la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), obteniéndose un valor de 1,23 V para una pila que utilice H_2 como combustible.

Una pila de combustible, en condiciones ideales, sería capaz de transmitir cualquier valor de intensidad (determinado por la cantidad de combustible suministrado) manteniendo siempre el mismo voltaje máximo determinado por la termodinámica; por ello las pilas de combustible tienen, potencialmente, una eficacia del 100% al contrario que las máquinas térmicas cuya eficiencia está

limitada termodinámicamente. Sin embargo, las pilas de combustible no funcionan en condiciones ideales y hay una serie de pérdidas que hacen que el voltaje que es capaz de suministrar una pila de combustible sea menor cuanto mayor es la intensidad generada ⁽¹⁵⁾; en la práctica, la eficiencia energética oscila entre 35-60% según el tipo de pila de combustible, alcanzando entre el 70-80% al combinar pilas de alta temperatura con microturbinas, al objeto de aprovechar la energía calorífica de los efluentes involucrados en los procesos, en sistemas de cogeneración ^(14, 18, 19). En cualquier caso, esta eficiencia sigue siendo notablemente superior a la obtenida por los sistemas térmicos tradicionales, que no alcanzan en ningún caso valores superiores al 40%.

Esta relación entre intensidad y voltaje suele representarse mediante las denominadas curvas de polarización (o representaciones I-V), donde pueden distinguirse tres regiones donde predominan las pérdidas por activación (I), pérdidas óhmicas (II) y pérdidas por transferencia de masa (III), respectivamente (Figura 1.5).

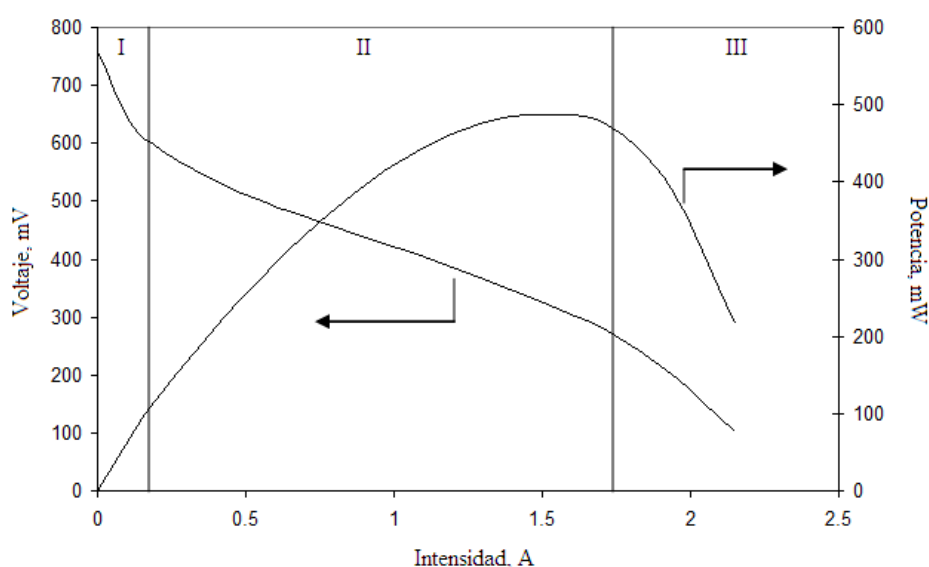
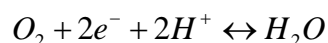
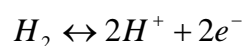


Figura 1.5.- Curva de polarización típica de una pila de combustible

El proceso mediante el que se obtiene energía eléctrica en una pila de combustible se basa en el aprovechamiento del intercambio electrónico que ocurre en cualquier reacción de oxidación-reducción, como son las reacciones de combustión, haciendo pasar estos electrones por un circuito externo, obteniendo así la electricidad. Para conseguir este objetivo, se deben separar físicamente los dos reactivos, dividiendo así la reacción en dos semirreacciones que, en el caso de una pila de combustible que funcione con hidrógeno, serían:



Esto implica la necesidad de transferir selectivamente los protones (H^+) de una zona a otra, para lo que se debe utilizar un electrolito permeable a éstos pero impermeable a los reactivos y a los electrones.

La estructura básica de una pila de combustible es, por tanto, la siguiente: la celda en la que tiene lugar el proceso electroquímico está formada por tres elementos: un ánodo, un electrolito y un cátodo. En el ánodo se oxida el combustible y se generan electrones, que circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción del oxígeno junto con los protones que atraviesan el electrolito desde el ánodo (Figura 1.6) ⁽¹⁵⁾.

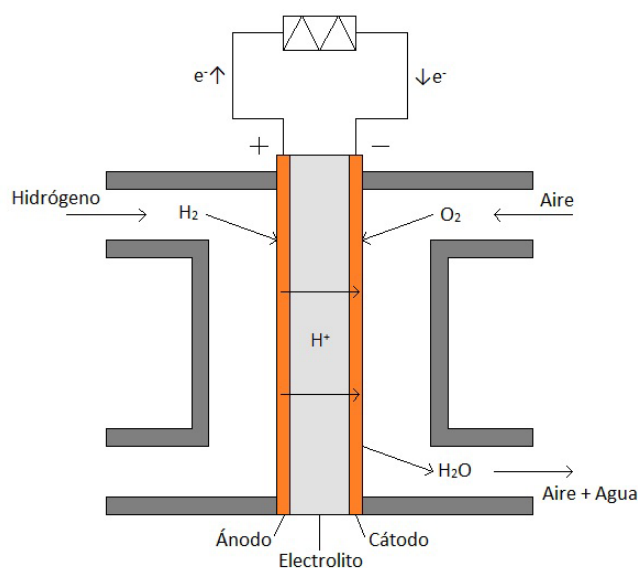


Figura 1.6.- Esquema de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico

1.2.3.- Clasificación de las pilas de combustible

La diferencia fundamental entre los diferentes tipos de pilas de combustible radica en el tipo de electrolito, lo que determina la clase de iones que pueden atravesarlo y, por tanto limita la temperatura de operación, el tipo de combustible y las condiciones generales bajo las que pueden operar ^(12, 15, 18).

1.2.3.1. Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs)

Estas pilas emplean como electrolito una membrana de intercambio protónico, usando los protones como conductores de carga. El combustible utilizado es, por tanto, hidrógeno (u otros a partir de los cuales se pueda generar bajo las condiciones específicas de operación) y el oxígeno, puro o procedente del aire, se emplea como oxidante.

La temperatura de operación de este tipo de pilas se limita a unos 80-100 °C debido a la posibilidad de deshidratación a mayores temperaturas de la membrana polimérica típicamente empleada.

Los electrocatalizadores utilizados suelen estar basados en Pt, lo que genera la necesidad de utilizar hidrógeno con muy baja concentración de monóxido de carbono (CO), ya que este es un potente veneno para el catalizador ^(20, 21).

1.2.3.2. Pilas de combustible Alcalinas (AFCs)

Este tipo de pilas fueron las primeras en desarrollarse y aplicarse. El electrolito de este tipo de pilas es una solución acuosa de hidróxido sódico o potásico, siendo los iones OH⁻ los conductores de carga. El combustible utilizado en éstas también es hidrógeno y el oxígeno se usa como oxidante.

Estas pilas operan en el rango de 60-220 °C. Los electrodos están formados por carbón y Pt como electrocatalizador. El hidrógeno y el oxidante requerido para estas pilas deben ser muy puros, ya que la presencia de CO o CO₂ inhibe el buen comportamiento de las mismas ⁽¹⁸⁾.

1.2.3.3. Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)

Estas pilas emplean ácido fosfórico como electrolito en una matriz de carburo de silicio (CSi), usando protones como conductor de carga, hidrógeno o algunos hidrocarburos como combustible, y aire u oxígeno puro como oxidante, operando a temperaturas superiores a los 200 °C.

Los electrodos están formados por grafito y Pt como electrocatalizador, y pueden emplear hidrógeno contaminado con CO₂ aunque los requerimientos de concentración para el CO siguen siendo restrictivos debido a los electrocatalizadores de Pt empleados.

1.2.3.4. Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFCs)

Estas pilas utilizan como electrolito carbonatos de litio y potasio en una matriz de LiAlO₂, usando aniones CO₃²⁻ como conductores de carga, combinaciones de hidrógeno y CO como combustibles y CO₂, oxígeno o aire como oxidante, operando a temperaturas alrededor de los 650 °C o superiores.

La mezcla de hidrógeno y CO se consigue mediante reformado interno de hidrocarburos, por lo que la alimentación inicial puede ser directamente con estos. Los electrodos contienen acero inoxidable y Ni-Cr o Ni-Al/NiO como electrocatalizador.

Dentro de los inconvenientes que presentan, se destaca que el electrolito es móvil y altamente corrosivo, lo que unido a las altas temperaturas de operación plantea principalmente problemas en la estabilidad mecánica/química de los materiales, afectando a su tiempo de vida. Además, el cátodo requiere de una alimentación continua de CO_2 para la formación de los iones CO_3^{2-} .

1.2.3.5. *Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs)*

Emplean como electrolito un óxido sólido cerámico, generalmente ZrO_2 estabilizado con Y (YSZ), usando iones O^{2-} como conductores de carga, hidrógeno, CO o hidrocarburos como combustible y aire u oxígeno como oxidante.

El empleo de óxidos sólidos cerámicos como conductores de iones O^{2-} requiere elevadas temperaturas de operación, entre 750-1000 °C, lo que también permite obtener CO e hidrógeno mediante reformado interno de hidrocarburos. Para este tipo de electrolito, los ánodos suelen ser de Ni/YSZ, mientras en el cátodo se emplean perovskitas como electrocatalizador.

1.3.- **HIDRÓGENO**

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y el tercero más abundante en la corteza terrestre tras oxígeno y silicio (9º más abundante en peso), sin embargo, no se encuentra en nuestro planeta en forma de H_2 , sino como parte de otras moléculas como, por ejemplo, agua (H_2O) o metano (CH_4)⁽²²⁾.

Puesto que la producción de hidrógeno consume energía, y no precisamente poca, el hidrógeno no puede considerarse como una fuente de energía tal y como se considera al petróleo o al gas natural, sino que debe considerarse como un vector energético, o portador de energía, al igual que la electricidad; sin embargo, el hidrógeno, al contrario que la electricidad, es susceptible de ser almacenado^(22, 23).

El gran interés suscitado por el hidrógeno como combustible se basa esencialmente en su reacción altamente exotérmica con el oxígeno para convertirse en agua ($\Delta H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$), lo que convierte al hidrógeno en el combustible con mayor capacidad de almacenamiento por unidad de masa, siendo su valor teórico de 120 MJ Kg^{-1} , el triple que la del gas natural⁽²⁴⁾.

La gran ventaja del hidrógeno, al igual que la electricidad, es que su rendimiento no depende de la fuente de la que procede; puede obtenerse hidrógeno a partir de reformado de hidrocarburos, gasificación de carbón o de biomasa, electrolisis de agua, ciclos termoquímicos, etc. Esto hace que la producción de hidrógeno pueda adaptarse a las particularidades de cada zona⁽²³⁾.

Al contrario de lo que se piensa habitualmente, el hidrógeno es relativamente seguro si se compara con la gasolina, los GLP (gases licuados del petróleo) u otros combustibles habituales; debido a su baja densidad, en caso de fuga se dispersaría hacia las capas altas de la atmósfera, no formaría un charco que pudiera inflamarse, ni contaminaría el agua. El principal problema del hidrógeno, en términos de seguridad, es que es muy inflamable, es inodoro y arde con una llama azul casi transparente, así que es difícil de detectar ⁽²⁵⁾.

1.3.1.- Producción

El elevado coste de producción del hidrógeno es una barrera importante en el camino a la utilización generalizada del hidrógeno como vector energético. El coste por unidad de energía producida del hidrógeno generado vía reformado húmedo de metano es aproximadamente tres veces superior al del gas natural, y si consideramos el hidrógeno producido por electrolisis de agua este coste puede elevarse a un valor hasta cinco veces mayor que el del gas natural ⁽²⁶⁾.

Esta diferencia en los costes de producción de hidrógeno entre unas y otras tecnologías, unido a que las tecnologías de reformado están totalmente consolidadas mientras que las de producción de hidrógeno a partir de agua están en etapas de desarrollo mucho más tempranas, da como resultado que, actualmente, la inmensa mayoría del hidrógeno se obtenga a partir de hidrocarburos, y escasamente un 4-5% a partir de agua ^(7, 17, 26), como puede observarse en la Figura 1.7.

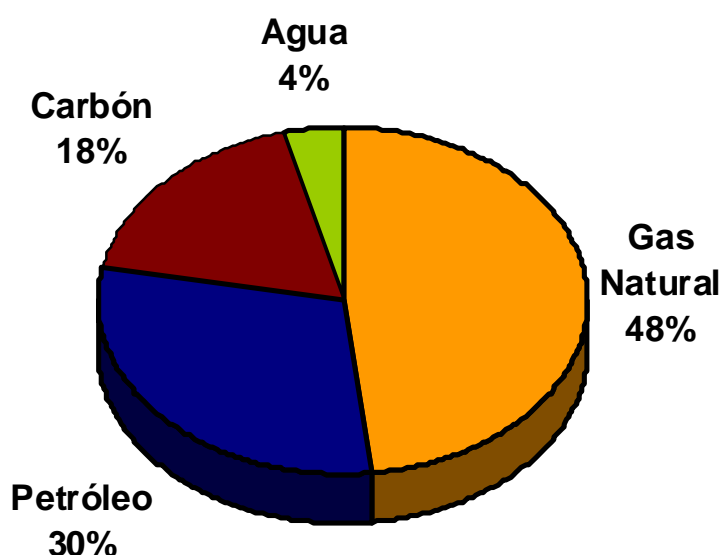
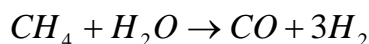


Figura 1.7.- Materias primas empleadas en la producción global de hidrógeno ⁽²⁶⁾.

Los principales procesos para la obtención de hidrógeno son los siguientes:

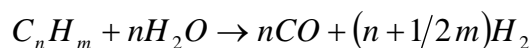
1.3.1.1. Reformado húmedo

El reformado húmedo de metano es el proceso más barato y más desarrollado en la actualidad para la producción de hidrógeno. Se basa en una reacción a alta temperatura y presión, sobre 850 °C y $2,5 \times 10^6$ Pa, entre metano y agua, utilizando catalizadores generalmente de Ni o Fe ⁽²⁷⁾, según la reacción:



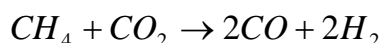
Usualmente se utiliza una relación vapor/metano de 2-3 veces la estequiométrica para evitar en la medida de lo posible la formación de coque y una excesiva generación de CO.

La actual eficiencia energética del reformado húmedo de metano está próxima al 80% ⁽²⁸⁾. El reformado húmedo de otros hidrocarburos distintos al metano es un proceso bastante más complejo debido a la necesidad de romper el enlace C-C. La reacción general sería en todo caso:



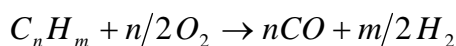
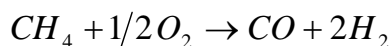
1.3.1.2. Reformado seco

El reformado seco de metano utiliza CO₂ para producir CO e hidrógeno a partir del metano (reacción abajo); su principal ventaja es que de esta forma se puede utilizar el CO₂, valorizándolo y (aunque con un limitado impacto) evitando su emisión ⁽²⁹⁾.



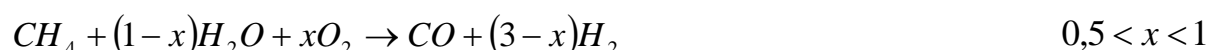
1.3.1.3. Oxidación parcial

La oxidación parcial de hidrocarburos es un proceso considerablemente más rápido que el reformado húmedo, pero es inevitable que también se produzca un cierto grado de oxidación total y de oxidación de los productos, disminuyendo así la eficiencia del proceso ⁽³⁰⁾. Las reacciones ideales serían en cualquier caso:



1.3.1.4. Reformado autotérmico

El reformado autotérmico consiste básicamente en un reformado húmedo de metano en el que se introduce también oxígeno, de forma que el calor que se produce por la oxidación parcial del metano sea suficiente para equilibrar energéticamente el proceso y así poder llevar a cabo la reacción sin aporte extra de energía. Además, otra de las ventajas de la utilización de oxígeno es que se puede conseguir modular la proporción CO/H_2 obtenida ⁽³¹⁾, según se muestra en la reacción correspondiente:

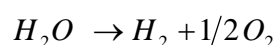


1.3.1.5. Gasificación

La reacción del carbón con vapor de agua produce una mezcla compuesta por hidrógeno, CO, CO_2 y metano en distintas proporciones en función de la temperatura empleada; a temperaturas superiores a los 100 °C la proporción de H_2 y CO en la mezcla es superior. También se puede considerar la gasificación de biomasa como una fórmula para la producción de hidrógeno ⁽³²⁾.

1.3.1.6. Electrolisis

La electrolisis consiste en la descomposición de agua en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, por medio de la electricidad:



Evidentemente, si después este hidrógeno se utiliza en una pila de combustible para producir electricidad se obtendría una cantidad menor de la inicialmente empleada y, por tanto, para que este proceso sea rentable desde el punto de vista energético/medioambiental la electricidad empleada en la electrolisis debe proceder de fuentes renovables.

Este proceso no es contaminante y produce un hidrógeno de alta pureza.

La Tabla 1.1 resume las tecnologías de producción de hidrógeno junto a sus características generales más relevantes ⁽⁶⁾.

Tabla 1.1 - Coste y características generales de varios métodos de producción de hidrógeno ⁽⁶⁾

Proceso	Energía (kW h m ⁻³)		Estado de desarrollo	Eficiencia	Coste (Relativo a SMR)
	Teórica	Práctica			
Reformado húmedo de metano (SMR)	0,78	2-2,5	Establecido	70-80	1
Pirólisis de Metano/Gas Natural			I+D Avanzado	72-54	0,9
Reformado de metano con H ₂ S	1,5		I+D	50	<1
Reformado de gases de vertedero			I+D	47-58	~1
Oxidación parcial de crudos pesados	0,94	4,9	Establecido	70	1,8
Reformado de Nafta			Establecido		
Reformado húmedo de aceites usados			I+D	75	<1
Gasificación de carbón	1,01	8,6	Establecido	60	1,4-2,6
Oxidación parcial de carbón			Establecido	55	
Reformado con vapor-hierro			I+D	45	1,9
Electrolisis cloro-alcalina			Establecido		
Electrolisis de rejilla	3,54	4,9	I+D	27	3-10
Electrolisis solar y fotovoltaica de agua			I+D Avanzado	10	>3
Electrolisis de agua a alta temperatura			I+D	48	2,2
Ciclos termoquímicos			I+D Temprano	35-45	6
Gasificación de biomasa			I+D	45-50	2,0-2,4
Producción fotobiológica			I+D Temprano	<1	
Fotolisis de agua			I+D Temprano	<10	
Descomp. fotoelectroquímica de agua			I+D Temprano		
Descomp. fotocatalítica de agua			I+D Temprano		

1.3.2.- Almacenamiento y distribución

El coste de distribución del hidrógeno es bastante alto puesto que no existe una infraestructura que permita la distribución masiva de hidrógeno y, por tanto, se debe transportar de forma individualizada a los puntos donde se requiera.

Por supuesto, el hidrógeno se podría transportar de forma barata mediante una red de tuberías, pero la construcción de las mismas es una inversión demasiado fuerte a corto plazo, aunque rentable a largo. En cualquier caso, la situación actual es que los costes de distribución del hidrógeno son, como mínimo, igual de importantes que los de su producción ^(7, 23).

Por otro lado, el almacenamiento del hidrógeno es muy complicado debido a su baja densidad y al pequeño tamaño de la molécula, que hace que tienda a escaparse del recipiente independientemente del material; su baja densidad supone un importante reto para su almacenamiento, considerándose su uso en forma comprimida o licuada (-253 °C), lo que requiere en cualquier caso mucha energía. Otra posibilidad consiste en su almacenamiento en forma de hidruros metálicos o empleando adsorbentes, lo que resolvería el problema de volumen pero aumentaría el peso y presenta también complicaciones en el procesado ⁽²²⁾.

Una posible solución para eliminar los problemas de almacenamiento y distribución del hidrógeno se basa en la producción in-situ de hidrógeno, bien a partir de agua o de hidrocarburos, lo que permitiría aprovechar los sistemas de distribución actuales.

1.3.3.- Procesos de purificación de hidrógeno

Tras los procesos de obtención de hidrógeno, excepto cuando éste se obtiene a partir de agua, la mezcla que se obtiene contiene cantidades muy importante de otros gases, principalmente CO, CO₂ y vapor de agua.

Tanto CO₂ como vapor de agua son relativamente fáciles de eliminar, pero si se pretende utilizar el hidrógeno como combustible para pilas de combustible de intercambio protónico (como se comentó anteriormente, las más prometedoras para su uso en el sector transporte) también debe eliminarse el CO hasta un nivel inferior a las 100 ppm (o incluso menor, dependiendo del tipo de ánodo empleado), pues éste es un fuerte veneno para los electrocatalizadores de Pt usualmente empleados en los ánodos de estas pilas ^(20, 21, 33).

Para reducir la concentración de CO en estas corrientes de H₂ desde valores en torno al 10-15% a niveles aceptables para su uso en pilas de combustible usualmente se utilizan dos procesos diferenciados de forma consecutiva. En primer lugar, para reducir la concentración de CO a niveles

de en torno a un 0,5-1%, se emplea la reacción de desplazamiento del gas de agua (o *water-gas shift* – WGS – empleando la terminología inglesa) ^(20, 27), que simultáneamente permite aumentar la concentración de hidrógeno en el efluente (ver abajo); finalmente, para reducir el nivel de CO por debajo de 100 ppm pueden utilizarse diferentes técnicas (metanación, PSA – de *pressure swing adsorption* –, membranas...), entre ellas la oxidación preferencial de CO (CO-PROX) ^(20, 22, 34).

1.3.3.1. Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)

La reacción de desplazamiento del gas de agua es la primera etapa en los procesos encaminados a reducir la concentración de CO en la corriente del hidrógeno, producido generalmente mediante reformado, hasta unos valores aptos para su posterior eliminación casi total en procesos posteriores; es una reacción reversible y exotérmica entre el monóxido de carbono y el agua (en fase vapor) para producir hidrógeno y dióxido de carbono:



La reacción WGS es un paso clave en los procesos de producción y purificación de hidrógeno ya que cumple dos objetivos simultáneamente: por un lado, reduce la concentración de CO, y por otro permite aumentar la concentración de hidrógeno en el efluente.

Esta reacción es ligeramente exotérmica y un ejemplo típico de reacción controlada por el equilibrio, especialmente a altas temperaturas. Puesto que la reacción transcurre sin cambio en el número de moles, la presión no tiene un efecto significativo y la constante de equilibrio es función únicamente de la temperatura, siendo las ecuaciones recomendadas para su cálculo, entre 10 y 50 bares de presión (a nivel industrial), las siguientes ⁽³⁵⁾:

$$K_p = \begin{cases} \exp\left(-4,3701 + \frac{4604}{T}\right) \rightarrow \text{sobre } 250^\circ C \\ \exp\left(-4,2939 + \frac{4546}{T}\right) \rightarrow \text{sobre } 440^\circ C \\ \exp\left(-3,670 + \frac{3971}{T}\right) \rightarrow 750-1050^\circ C \end{cases}$$

Así que, como puede verse en la Figura 1.8, la constante de equilibrio decrece significativamente con la temperatura, de forma que para poder conseguir concentraciones bajas de CO es deseable trabajar a temperaturas bajas; sin embargo, a una menor temperatura, la velocidad de reacción disminuye y ésta pasa a tener un control cinético.

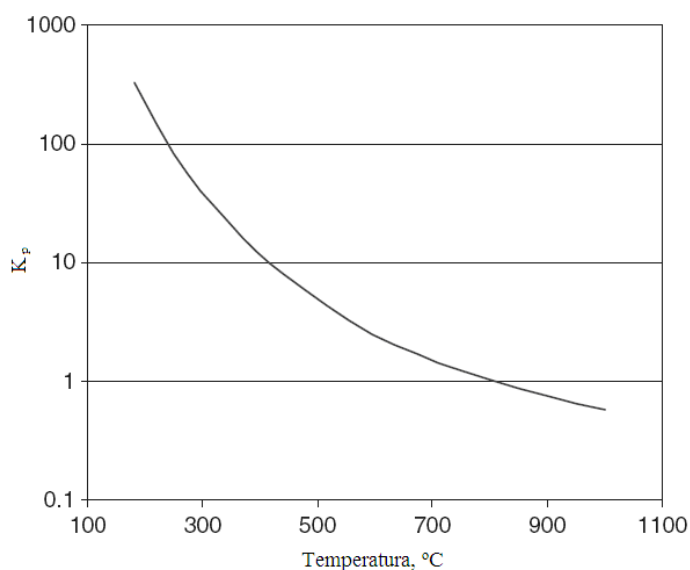


Figura 1.8.- Variación con la temperatura de la constante de equilibrio para la reacción WGS ⁽³⁵⁾.

En la mayoría de instalaciones industriales la reacción de WGS se lleva a cabo en dos etapas:

En una primera fase, denominada de alta temperatura (HT-WGS), se reduce la concentración de CO desde un 10-15% a un 2-5%; en esta etapa se opera adiabáticamente a temperaturas relativamente altas (350-550 °C) y altas presiones (20-30 bar). La segunda etapa (LT-WGS), opera a menor temperatura (alrededor de 200-300 °C) y mediante ella se logra reducir la concentración de CO hasta un 0,5-1% ⁽³⁶⁾.

Los catalizadores para HT-WGS empleados están típicamente basados en magnetita (Fe_3O_4) dopada con óxido de cromo para evitar su sinterización ^(36, 37). Estos catalizadores precisan de un proceso de activación mediante reducción in-situ bajo una atmósfera de CO e hidrógeno para la formación de una espinela $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Una vez activado, el catalizador es altamente pirofórico y requiere un cuidadoso proceso de pasivación antes de exponerlo al aire ⁽³⁶⁾.

El catalizador más empleado para LT-WGS está basado en combinaciones Cu-Zn junto con Al_2O_3 o Cr_2O_3 . Estos catalizadores necesitan preactivarse mediante un proceso de reducción extremadamente cuidadoso con hidrógeno diluido en nitrógeno para formar las especies activas de cobre metálico. Una vez activado, el catalizador es pirofórico y requiere pasivarse con agua líquida antes de poder exponerse a oxígeno. La optimización y el control del proceso en condiciones estacionarias hace que los catalizadores de Cu-Zn puedan alcanzar conversiones cercanas al equilibrio a temperaturas tan bajas como 200 °C ⁽³⁶⁾.

A pesar de que los catalizadores descritos se aplican actualmente de forma exitosa en la industria para la producción estacionaria de hidrógeno, éstos presentan importantes inconvenientes cuando se aplican en sistemas móviles ^(38, 39). Dicha aplicación está cobrando mucha importancia debido al

creciente interés en desarrollar procesos de producción de hidrógeno por medio de procesadores de combustible “a bordo”, con sus consiguientes etapas de purificación. Es decir, dispositivos a pequeña escala para su aplicación en pilas de combustible ^(40, 41, 42), en particular considerando los importantes problemas, anteriormente citados, asociados al almacenamiento eficiente del hidrógeno ^(43, 44).

En particular, considerando el catalizador WGS basado en Cu-Zn, su piroforicidad, intolerancia a la oxidación o a la condensación de vapor y la necesidad de preactivación impiden su uso en sistemas móviles, habitualmente sometidos a ciclos de encendido/apagado con exposición al aire ⁽³⁸⁾.

Para cumplir los requerimientos de producción de hidrógeno en sistemas móviles, se deben conseguir configuraciones que permitan la máxima integración de los procesos de reformado, WGS y purificación final del CO. Ello podría ser factible mediante el uso de reactores WGS de membrana permeable al hidrógeno, capaces de producir hidrógeno de alta pureza, o empleando la reacción de WGS asistida con oxígeno al emplear sistemas integrados que combinen la reacción de WGS con la oxidación preferencial de CO (CO-PROX) ^(45, 46).

En este sentido, los sistemas basados en óxido de cerio muestran resultados prometedores para la más exigente aplicación móvil ^(36, 47, 48). Entre ellos, los catalizadores basados en combinaciones entre Cu y CeO₂ han mostrado buenas propiedades a este respecto ^(49, 50, 51), resultando también interesantes desde el punto de vista económico con respecto a sistemas basados en metales nobles. Dentro de las posibles configuraciones de este tipo de catalizadores, los sistemas inversos en los que el óxido de cobre actúa como soporte para el óxido de cerio parecen conseguir la máxima eficiencia ^(52, 53).

1.3.3.2. Oxidación preferencial de CO (CO-PROX)

El gas producido tras los procesos de reformado de hidrocarburos y la reacción WGS presenta una composición típica (en volumen) de 45-75% H₂, 15-25% CO₂, 0,5-1% CO, más una cantidad variable de agua (típicamente pequeña) y trazas del combustible inicial ⁽⁵⁴⁾. La concentración de CO obtenida es aún relativamente alta y produce un rápido envenenamiento de los ánodos basados en Pt, típicamente Pt-Ru, que se emplean habitualmente en las pilas PEMFC, impidiendo el funcionamiento eficiente de éstas. En este sentido, es necesario introducir un paso más en la purificación del hidrógeno.

Existen diversos métodos para eliminar trazas de contaminantes de una corriente; generalmente pueden encuadrarse en métodos de adsorción, de membrana, de lavado o de reacción selectiva ⁽⁵⁵⁾.

Entre los procesos de adsorción se pueden destacar sistemas mediante carbón activo o sistemas PSA (*pressure swing adsorption*), que se utilizan para atrapar en un adsorbente de alta área específica el contaminante de interés, regenerándose éste una vez se satura.

A pesar de que la tecnología de adsorción, y especialmente el PSA, es el proceso de eliminación de CO más maduro, tiene inconvenientes significativos. En primer lugar, la necesidad de altas presiones, típicamente entre 5 y 10 atm, repercute en unas elevadas necesidades energéticas para comprimir el hidrógeno; en segundo lugar, la necesidad de regeneración de los adsorbentes resulta en un sistema más complejo en cuanto a valvulería ^(55, 56).

Por otro lado, la tecnología de membranas se basa en su permeabilidad selectiva, lo que permite que, existiendo un diferencial de presión, el hidrógeno atraviese la membrana mientras que el resto de componentes quedan retenidos; las membranas empleadas suelen ser aleaciones de Pd. En este caso los costes de presurización también son elevados ⁽⁵⁵⁾.

Otra tecnología de separación de contaminantes es el lavado; esta tecnología puede ser muy selectiva y robusta y, además es uno de los sistemas más utilizados industrialmente, sin embargo su escalado a sistemas más pequeños es muy complicado.

Finalmente están las reacciones selectivas; entre ellas, se encuentran la reacción de metanación (descrita más abajo) y la oxidación preferencial de CO (CO-PROX). La primera se suele emplear industrialmente durante la producción estacionaria de hidrógeno a partir de metano y permite reciclar una cierta cantidad de metano. Sin embargo, para pequeños procesadores de interés en sistemas móviles, resulta mucho más eficaz y práctica la purificación del hidrógeno mediante CO-PROX. El aspecto más significativo de este método es la posibilidad de hacer reaccionar selectivamente pequeñas concentraciones de CO en presencia de altas concentraciones de hidrógeno mediante la adición de pequeñas cantidades de oxígeno que se añaden a la mezcla a purificar.

Puesto que la reacción debe ser altamente selectiva a la oxidación del CO, ésta se lleva a cabo siempre en presencia de un catalizador. Al contrario que las tecnologías no catalíticas descritas anteriormente, la reacción CO-PROX puede llevarse a cabo de forma continua, a presión atmosférica y a temperaturas moderadas. Además, no requiere procesos continuos de regeneración y el único reactivo a añadir es oxígeno, que puede proceder del propio aire.

Hay, sin embargo, inconvenientes respecto a la estabilidad y durabilidad de los catalizadores utilizados, puesto que puede haber contaminantes procedentes del reformado del hidrocarburo que afecten a ello. Sin embargo, aún con todos esos problemas, se han desarrollado catalizadores capaces de trabajar de forma continua durante cientos de horas sin degradación ⁽⁵⁵⁾.

La reacción objetivo del proceso CO-PROX es, por tanto, la oxidación de CO:



Sin embargo, ésta no es la única reacción que puede producirse con los componentes que se encuentran en el efluente; la principal reacción indeseable para el proceso es la oxidación de H₂:



Pues no solo consume oxígeno dificultando la oxidación del CO, sino que implica un consumo de hidrógeno, que es el producto objetivo.

Además de estas dos reacciones de oxidación también pueden suceder otras reacciones que afectan a la eficiencia global del proceso, como son la reacción WGS (o la inversa: RWGS) y la metanación:



En base a lo descrito, los catalizadores utilizados para el proceso CO-PROX deberían poseer las siguientes características ⁽⁵⁴⁾:

- Alta actividad en la oxidación de CO.
- Alta selectividad para minimizar la actividad de oxidación de hidrógeno (idealmente deberían ser inactivos para esta reacción).
- Resistencia a la desactivación por H₂O y CO₂.
- Trabajar en un rango de temperaturas limitado por la temperatura de operación de los procesos WGS (200-350 °C) y la temperatura de funcionamiento típica de una pila PEMFC (80-100 °C).

En la bibliografía científica existen diferentes tipos de catalizadores que han mostrado ser eficientes en el proceso CO-PROX, presentando diferente comportamiento ante factores como selectividad hacia la oxidación de CO, actividad catalítica, tiempo de vida o desactivación por la presencia de CO₂ y H₂O en la corriente a tratar y economía del proceso. Atendiendo a su naturaleza y modo de operación, estos catalizadores se pueden clasificar en tres grandes grupos.

El primero está basado en metales nobles, fundamentalmente Pt ^(57, 58, 59), que sigue los primeros desarrollos realizados por investigadores de la compañía Engelhard durante los años 60, en el ámbito de procesos relacionados con la producción de amoníaco (para los que se requiere igualmente la purificación del hidrógeno empleado como reactivo), y que dieron lugar a las primeras patentes para este proceso. Estos sistemas consiguen disminuir el CO al nivel requerido, mostrando igualmente buenas condiciones de resistencia a CO₂ y H₂O. Sin embargo, presentan el inconveniente de su relativamente baja selectividad en el proceso debido a su alta actividad en la reacción de oxidación de H₂ ⁽⁶⁰⁾. Esto puede obligar a realizar el proceso en varios pasos con enfriamientos intermedios, teniendo en cuenta que las reacciones involucradas son altamente exotérmicas. Por otro lado, el alto precio del platino es un inconveniente más en este tipo de catalizadores.

Un segundo grupo lo constituyen los sistemas basados en Au soportado sobre diferentes materiales: TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, etc. ^(33, 61, 62). Estos catalizadores presentan una alta actividad en el proceso, lo que permite la conversión de CO a temperaturas relativamente bajas, de acuerdo con su buena actividad para la oxidación de CO. No obstante, presentan el inconveniente de ser poco resistentes a la presencia de H₂O, y, sobre todo, de CO₂ en la mezcla ⁽⁶³⁾.

Una alternativa a estos sistemas, y que representa al tercer grupo, corresponde a los catalizadores, constituidos por combinaciones entre óxido de cobre y óxido de cerio ^(64, 65, 66, 67). Estos catalizadores podrían ser los más rentables desde un punto de vista económico y presentan, en general, unas buenas propiedades para el proceso ⁽⁵⁴⁾.

1.3.3.3. *Sistemas Cu-CeO₂ para procesos de purificación de hidrógeno*

Tal y como se ha comentado en los dos apartados anteriores, los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio muestran muy buenos resultados para las reacciones CO-PROX y WGS, que componen los pasos principales en el proceso de purificación y eliminación de CO de corrientes de hidrógeno procedentes de reformado de hidrocarburos.

Con el objetivo de recopilar el conocimiento que se posee en la actualidad sobre este tipo de catalizadores, así como establecer cuáles son las cuestiones en las que existe un consenso general por parte de la comunidad científica y cuáles son los temas aún objeto de debate, a continuación se realizará un repaso bibliográfico de la literatura científica más relevante publicada hasta la fecha sobre la utilización de sistemas cobre-cerio para los citados procesos CO-PROX y WGS.

2.- SISTEMAS Cu-CeO₂ PARA CO-PROX

Los catalizadores constituidos por partículas metálicas soportadas sobre un óxido se emplean para una gran variedad de procesos. En muchos casos, el papel del soporte no puede entenderse como el de un simple material inerte que favorece la dispersión de la fase activa en su superficie, sino que la fuerte interacción entre el metal activo y el soporte, las especiales propiedades catalíticas de los sitios interfaciales o sus propias características en los casos más generales de mecanismos bifuncionales hacen del soporte un componente clave del catalizador ^(68, 69). Ello hace que en estos casos el soporte (o componentes del mismo en soportes mixtos) sea en muchos casos denominado componente promotor, por su influencia en la promoción (en la mayoría de los casos, química, estructural o bifuncional) de la actividad catalítica del sistema.

Los óxidos como el CeO₂, ZrO₂ o ThO₂ poseen una estructura cristalina tipo fluorita, que consiste en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los cationes tetravalentes (Ce⁴⁺, Zr⁴⁺...), ocupando los aniones O²⁻ todos los huecos tetraédricos. Este tipo de óxidos presentan una gran facilidad para la formación de vacantes de oxígeno al doparse con iones di o trivalentes, o simplemente a causa de defectos en su estructura, así como al ser sometidos a tratamiento de reducción, lo que les aporta unas muy buenas propiedades en cuanto a su capacidad de almacenamiento de oxígeno y movilidad de iones O²⁻ ^(70, 71).

Estas propiedades de los óxidos tipo fluorita han hecho que hayan sido ampliamente utilizados como soportes, especialmente la ceria (CeO₂), en una amplia variedad de procesos desde craqueo catalítico en lecho fluido hasta, muy especialmente, tratamiento de emisiones gaseosas en los denominados catalizadores de tres vías ^(72, 73). También se han propuesto y estudiado catalizadores de metales nobles, especialmente Pt, soportados sobre ceria para la reacción de oxidación de CO ^(74, 75).

Por su parte, el cobre también había sido propuesto como posible alternativa a los metales nobles en los catalizadores para la oxidación de CO, tanto soportado sobre materiales relativamente inertes, como la alúmina ^(76, 77), como sobre soportes con una elevada capacidad de conducción de iones O²⁻, como el óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ) ⁽⁷⁸⁾. Cabe mencionar en este sentido que la hopcalita (nombre comercial que designa a una mezcla de óxidos basada, en sus variedades más activas, principalmente en Cu y Mn) se utiliza ampliamente para la oxidación de CO en aplicaciones militares, espaciales o en minería como componente fundamental de máscaras o filtros antigás ⁽⁷⁹⁾.

Un estudio interesante sobre catalizadores combinando metales de transición y óxido de cerio fue propuesto en 1994 por Liu *et al.* en el marco de sus investigaciones para la desulfuración de efluentes gaseosos por reducción del SO₂ mediante CO, observando que la incorporación de estos metales, y

muy especialmente de cobre, provocaba un notable aumento de la actividad y una elevada resistencia a CO₂ y H₂O ⁽⁸⁰⁾.

Paralelamente, Tschöpe *et al.*, comprobaron que el dopaje con cobre de óxidos de cerio no estequiométricos mejoraba significativamente las propiedades redox de los mismos ⁽⁸¹⁾.

A partir de este momento, tanto el grupo de Liu y Flytzani-Stephanopoulos como el de Tschöpe y Ying, continuaron trabajando con este tipo de catalizadores, aplicándolos a la reacción de reducción de SO₂ mediante CO y a la oxidación de CO o metano ^(82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89).

Durante estos primeros trabajos Liu y Flytzani-Stephanopoulos concluyen que la fuerte interacción sinérgica entre cobre y ceria contribuye al importante aumento de la actividad de estos catalizadores frente a los componentes individuales ^(80, 82, 83, 84).

En estos catalizadores, el cobre se propuso que podía encontrarse básicamente en tres situaciones: como iones aislados incorporados en la estructura de la ceria, como pequeñas partículas altamente dispersas en su superficie o como grandes partículas (*clusters*) segregados de óxido de cobre ^(82, 84). Se propone que estas grandes partículas de CuO tienen, en general, muy poca influencia en la actividad de estos catalizadores; mientras tanto, la introducción del cobre en la estructura de la ceria parece estabilizar la formación de una fase altamente dispersa de cobre sobre la superficie, compuesta principalmente por Cu⁺ ^(84, 89), que podría aportar los sitios activos para la adsorción de CO o metano, que posteriormente se oxidaría a través del oxígeno situado en la interfase de los dos componentes ^(82, 84, 89).

Se observa cómo para conseguir una importante mejora de la actividad sólo es necesario introducir una pequeña cantidad de cobre (~2% at.), mientras que mayores concentraciones de cobre generan básicamente clusters, o grandes partículas segregadas de CuO ⁽⁸³⁾ que pueden incluso llegar a ser perjudiciales para la actividad a concentraciones superiores al 15% at. ⁽⁸⁹⁾. La temperatura de calcinación de estos catalizadores también es un factor clave en su actividad, pues un tratamiento térmico hasta 650 °C favorece la difusión del cobre en la estructura de la ceria y su dispersión en la superficie de la misma; sin embargo, a mayores temperaturas la actividad cae ⁽⁸⁹⁾.

Por su parte, los trabajos de Tschöpe y Ying se centraron en el estudio de sistemas de ceria sintetizada mediante bombardeo catódico por magnetron en corriente continua (*d.c. magnetron sputtering*), método que les permitía obtener un material nanocristalino no estequiométrico con una concentración de vacantes de oxígeno muy superior a la ceria obtenida de forma convencional, lo que se reflejaba en una mayor actividad en la oxidación de CO ^(85, 86, 87).

El dopaje de esta ceria no estequiométrica con La⁽⁸⁶⁾ o, especialmente, con Cu^(85, 86, 87) conducía a un importante incremento en la actividad para la oxidación de CO, que fue relacionado con la presencia de especies de Cu⁺ altamente dispersas en la superficie de la ceria⁽⁸⁵⁾. Este aumento en la actividad de los catalizadores dopados con cobre podía ser maximizado mediante un tratamiento térmico a 411 °C, lo que parecía favorecer la dispersión del cobre en la superficie; un tratamiento del catalizador a mayor temperatura, si bien no producía un descenso de la actividad, tampoco la aumentaba ya que se favorecía la aparición de fases segregadas de CuO que no contribuyen significativamente a la reacción⁽⁸⁷⁾.

Un trabajo conjunto realizado por el grupo de Liu y Flytzani-Stephanopoulos junto al de Tschöpe y Ying, analizando la influencia de la estequiometría en el soporte de ceria puso de manifiesto que, si bien el soporte no estequiométrico obtenido por *magnetron sputtering* presentaba mejores resultados, en términos de actividad para la oxidación de CO, que la ceria obtenida mediante precipitación (en cualquier caso considerando muestras sin dopar), los resultados de los catalizadores en los que se introducía cobre eran similares para una misma composición y tratamiento previo, independientemente del método de síntesis de la ceria⁽⁸⁸⁾.

En base a estos primeros estudios, diversos grupos comenzaron a trabajar sobre sistemas que combinaran cobre y óxido de cerio para la oxidación de CO^(90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97).

Luo *et al.* realizaron un estudio analizando la influencia del método de preparación, la carga de cobre y la temperatura de calcinación⁽⁹⁰⁾. Llegaron a la conclusión de que los catalizadores preparados por impregnación alcanzaban mejores resultados que los preparados por coprecipitación. En cuanto a la carga de cobre, la actividad en la oxidación de CO aumentaba hasta un valor del 3% en peso, estancándose después hasta un 15%, lo que se justifica, en base a resultados de difracción de rayos X (XRD) y de desorción a temperatura programada (TPD), a la saturación de la capacidad del catalizador para proporcionar sitios de adsorción para el CO atribuida a sitios de cobre altamente disperso sobre el soporte de ceria, de acuerdo con resultados descritos anteriormente por el grupo de Liu y Flytzani-Stephanopoulos; en este sentido, coincidiendo con los resultados expuestos anteriormente, el hecho de elevar la carga de cobre sólo provoca la aparición de una fase segregada de CuO con escasa influencia en la actividad. La formación de la fase dispersa de cobre, considerada como la más activa en la reacción, se ve favorecida por un aumento en la temperatura de calcinación hasta los 650 °C, sin embargo, temperaturas mayores provocan una drástica segregación del cobre, con la consiguiente pérdida de actividad.

Por otro lado, Martínez-Arias *et al.* realizaron un estudio de las propiedades redox de sistemas Cu/Al₂O₃ y Cu/CeO₂/Al₂O₃ mediante tratamientos térmicos de reducción con CO a temperatura

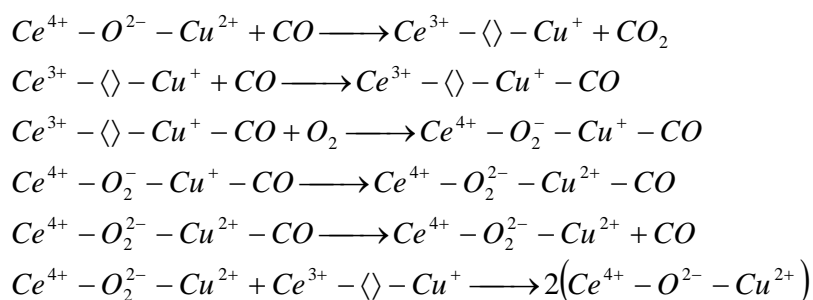
programada ⁽⁹¹⁾. Dicho análisis TPR, junto con el empleo de técnicas EPR y FTIR pone de manifiesto la existencia, en el catalizador Cu/Al₂O₃, de diferentes especies de cobre en base a su dispersión e interacción con el soporte, distinguiéndose iones aislados de Cu²⁺, pequeñas partículas dispersas en su superficie y grandes clusters segregados de óxido de cobre. La reducibilidad de estas especies de cobre aumenta conforme lo hace la dispersión sobre el soporte. La presencia de la ceria en la estructura del catalizador provoca una estabilización de la presencia de cobre altamente disperso y muy fácilmente reducible sobre la superficie de la ceria y una disminución de la cantidad de cobre segregado como partículas de CuO. Se concluye que estas especies de cobre altamente disperso deben tener una gran influencia en la actividad en la oxidación de CO.

Posteriormente, este mismo grupo, en el que se encuadra la presente memoria, analizó catalizadores de Cu/CeO₂ ⁽⁹⁴⁾, comprobando de nuevo que la reducibilidad del cobre aumenta conforme lo hace su grado de dispersión sobre el soporte, destacándose que en este tipo de sistemas, son ambos componentes (el cobre y la ceria) en mayor o menor medida, los que presentan gran facilidad para reducirse y oxidarse (incluso a temperatura ambiente), lo que explicaría las buenas propiedades mostradas en la oxidación de CO.

Se apunta igualmente, en base principalmente a datos de XPS combinados con EPR, que el estado del cobre en sistemas calcinados bajo O₂ diluido (pretratamiento típico de los sistemas) es un estado Cu²⁺ y que los datos anteriores de Flytzani-Stephanopoulos en los que se apuntaba a una estabilización de estados Cu⁺ en contacto con ceria podrían estar relacionados con una ausencia de tal pretratamiento (cuando la calcinación se realiza bajo aire atmosférico, la presencia de CO₂ o H₂O en el mismo podría ayudar a su estabilización) o a fenómenos de autorreducción al exponer las muestras a los rayos-X (en función de la potencia empleada y/o del grado de exposición previo a la medida concreta) durante experimentos XPS en los que estaba basada dicha hipótesis.

Seguidamente, el mismo grupo comparó sistemas Cu/CeO₂ y Cu/ZrO₂-CeO₂ ⁽⁹⁵⁾. En esta ocasión, los soportes empleados se sintetizaron mediante un método de microemulsiones inversas con el objetivo de conseguir, en particular para el soporte mixto, un alto grado de homogeneidad composicional y un buen control de las propiedades estructurales de los catalizadores, esencial para lograr la optimización de sus propiedades catalíticas. Se pudo observar cómo las especies de cobre dispersas sobre el soporte, que habían sido señaladas como responsables de la oxidación de CO, se reducían y oxidaban más fácilmente cuando el soporte era ceria que cuando se trataba de un óxido mixto de cerio y zirconio, lo que se traducía en una mayor actividad del primer catalizador. Se señalaban además las zonas interfaciales Cu-Ce como los sitios activos donde se observaba más claramente el efecto sinérgico que conducía a la mejora de las propiedades redox tanto del cobre como del soporte de ceria, llevándose a cabo la reacción mediante procesos de reducción y

oxidación interfacial de ambos componentes, proponiendo el siguiente mecanismo de reacción en base, fundamentalmente, a los resultados de caracterización redox obtenidos:



Donde las vacantes de oxígeno se denotan mediante $\langle \rangle$.

Kundakovic y Flytzani-Stephanopoulos estudiaron la reducibilidad de sistemas de cobre soportado sobre óxidos de cerio o de zirconio mediante técnicas de reducción a temperatura programada ⁽⁹²⁾, observando de nuevo la influencia del grado de dispersión del cobre sobre la reducibilidad del mismo. También hicieron notar que la estabilización y dispersión del cobre parece más intensa cuando se soporta sobre ceria que sobre zirconia, lo que provoca que su reducción ocurra a menor temperatura.

Larsson y Andersson estudiaron la oxidación de CO, etanol y etilenglicol sobre catalizadores de cobre soportado sobre titania y titania modificada con ceria ⁽⁹³⁾, observando que la introducción de la ceria en el catalizador mejora la estabilidad, a la vez que aumenta la reducibilidad de las especies de cobre, resultando una mayor actividad.

Por su parte, Harrison *et al.* realizaron un estudio comparando diferentes sistemas de Cu/CeO₂, sintetizados por coprecipitación o impregnación, para la reacción de oxidación de CO ⁽⁹⁶⁾. En este estudio se señala de nuevo que es el cobre altamente disperso en la superficie de la ceria el responsable, gracias a sus buenas propiedades redox, de la alta actividad de estos catalizadores, identificando esta fase activa de óxido de cobre disperso como amorfa.

Wang *et al.* analizaron la actividad en la oxidación de CO de catalizadores de cobre soportado sobre ceria modificada con samario (SDC), dopaje que se realiza con el objetivo de aumentar las propiedades de almacenamiento y movilidad de los iones oxígeno en el soporte, así como su estabilidad térmica; se analizó también un sistema análogo que empleaba una combinación de esta ceria modificada con alúmina como soporte ⁽⁹⁷⁾. Llegaron a la conclusión de que la alta actividad observada para el catalizador de Cu/SDC era fruto del efecto sinérgico producido por la combinación entre el cobre y las vacantes de oxígeno del soporte de ceria, lo que provocaba la formación de sitios activos interfaciales. La adición de alúmina, a pesar de aumentar en mucho la

superficie específica del catalizador, era perjudicial para la actividad en la oxidación de CO al modificar la interacción entre el cobre y el soporte de ceria.

En 2001, en base a todos estos trabajos que reportaban la buena actividad de los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio para la oxidación de CO, Avgouropoulos *et al.* ensayan, a nuestro entender, por primera vez este tipo de catalizadores para la oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en hidrógeno (CO-PROX), reportando que este catalizador presenta buenas características en términos de actividad y selectividad, así como una buena tolerancia a la presencia de H₂O y CO₂ en la mezcla de reacción ⁽⁶⁴⁾.

Hasta este momento los catalizadores propuestos para el proceso CO-PROX estaban basados en metales nobles. Eran principalmente metales del grupo del platino soportados sobre alúmina ^(58, 98, 99) u otro tipo de soportes como zeolitas ⁽¹⁰⁰⁾, o bien catalizadores basados en oro ^(101, 102), aunque también había habido algún intento de emplear catalizadores no basados en metales nobles, si no en óxidos de metales de transición como el CoO ⁽¹⁰³⁾.

A raíz del buen resultado obtenido por los catalizadores de cobre-cerio para el proceso CO-PROX, Avgouropoulos *et al.* compararon este nuevo tipo de catalizadores con otros más comúnmente utilizados para CO-PROX como Pt/ γ -Al₂O₃ y Au/ α -Fe₂O₃ ⁽⁵⁴⁾. Concluyeron que, a bajas temperaturas, el catalizador de Au era el que obtenía unos mejores resultados mientras que a mayores temperaturas los catalizadores de Cu y Pt eran más activos y, entre ellos, el catalizador de Cu era considerablemente más selectivo. La adición de CO₂ en la mezcla de reacción provocaba, en todos los casos, un desplazamiento hacia mayores temperaturas en la oxidación de CO. Este efecto negativo era más acusado en el catalizador de Au, mientras que el catalizador de Pt era el menos afectado. La presencia de H₂O, por su parte, provocaba un considerable descenso de la actividad y selectividad de los catalizadores de Cu y Au, afectando más ligeramente al catalizador de Pt. Por otro lado, los resultados de ensayos de larga duración ponían de manifiesto una gran estabilidad en los catalizadores de Cu y Pt; el catalizador de Au, sin embargo, perdía una parte importante de su rendimiento en las primeras horas de reacción. Por tanto, este estudio comparativo ponía de manifiesto de nuevo que los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y ceria estaban, como mínimo, en condiciones de competir en cuanto a rendimiento en la reacción CO-PROX con los catalizadores basados en metales nobles empleados hasta la fecha, siendo, además, mucho más interesantes desde un punto de vista económico. A partir de estos resultados ^(54, 64), el estudio de los catalizadores que combinaban cobre y cerio cobró una gran relevancia.

Así, Wang *et al.* continuaron sus trabajos previos sobre catalizadores de cobre soportado sobre ceria modificada con samario (SDC) para la reacción de oxidación de CO ⁽¹⁰⁴⁾, analizando

posteriormente la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad del catalizador ⁽¹⁰⁵⁾. Concluyeron que una calcinación a un mínimo de 500 °C es necesaria para conseguir una correcta incorporación del Sm en la red de la ceria, sin embargo, el empleo de temperaturas más elevadas conduce a la sinterización del catalizador, y a la consiguiente pérdida de área específica y dispersión del cobre sobre la superficie del soporte, lo que resulta en la pérdida de actividad.

Posteriormente, aplicaron estos mismos catalizadores CuO/SDC al proceso CO-PROX ⁽¹⁰⁶⁾. En este trabajo asocian de nuevo los sitios activos para la reacción CO-PROX a sitios interfaciales Cu-Ce, y relacionan la temperatura a la que se produce el inicio de la oxidación de CO y H₂ con los picos α obtenidos a temperatura relativamente baja en los experimentos de reducción a temperatura programada tanto con CO como con H₂.

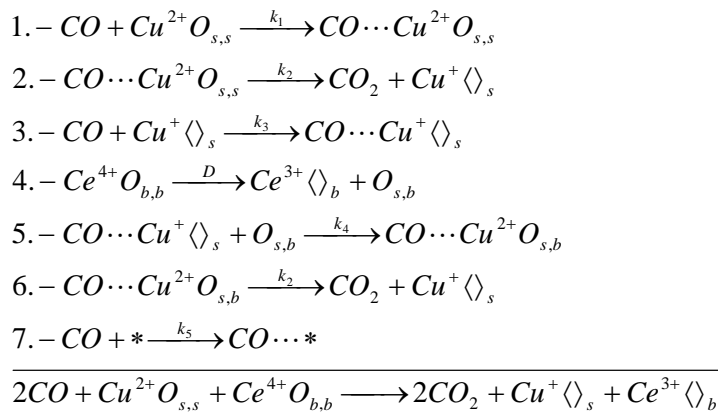
Avgouropoulos y Ioannides continuaron estudiando los sistemas basados en óxidos de Cu-Ce para CO-PROX sintetizados mediante un método de combustión con urea y nitratos ⁽¹⁰⁷⁾, obteniendo mejores resultados que con catalizadores sintetizados mediante coprecipitación o impregnación, lo que se atribuye a la mejor dispersión del cobre obtenida con el primer método. También ensayaron diferentes cargas de cobre (10%, 15% y 20% at.), obteniendo mejores resultados para el catalizador con un 15% de cobre.

Kim y Cha, por su parte, estudiaron catalizadores CuO/CeO₂ sintetizados mediante coprecipitación para la reacción CO-PROX, analizando especialmente los efectos negativos que la presencia de CO₂ o H₂O en la mezcla de reacción tenía sobre el rendimiento catalítico de estos sistemas ⁽¹⁰⁸⁾. Llegaron a la conclusión de que tanto CO₂ como H₂O estabilizaban las especies oxidadas de cobre en el catalizador, dificultando los procesos redox necesarios para llevar a cabo la reacción, y además provocaban la desactivación del catalizador con el tiempo, lo que atribuyen como probablemente debido a una consecuencia de la saturación superficial, especialmente de especies carbonato, que impiden el acceso a los centros activos; esta desactivación, sin embargo, era reversible mediante calentamiento (incluso bajo atmósfera inerte) a 300 °C.

Por otro lado, Sedmak *et al.* realizaron estudios cinéticos sobre un catalizador Cu_{0.1}Ce_{0.9}O₂ sintetizado mediante un método sol-gel ⁽¹⁰⁹⁾. Establecen que el mecanismo mediante el que tiene lugar la reacción CO-PROX se basa en un modelo de Mars-van Krevelen (mecanismo redox), en contraposición al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood propuesto anteriormente por Liu y Flytzani-Stephanopoulos ^(82, 84, 89), si bien las diferencias entre uno y otro modelo cinético son relativamente pequeñas.

Posteriormente, en consistencia con dicha propuesta sobre la existencia de un mecanismo redox para la oxidación de CO o H₂ y considerando nuevos resultados, estos mismos autores propondrían

un mecanismo de reacción más detallado ⁽¹¹⁰⁾ para el proceso de reducción del catalizador mediante CO, compuesto por las siguientes etapas:



Las vacantes de oxígeno se representan mediante el símbolo $\langle \rangle$, indicando el subíndice si se encuentran en la superficie ($\langle \rangle_s$), o en el interior (*bulk*) del catalizador ($\langle \rangle_b$). Los subíndices que se indican al representar las especies de oxígeno indican su posición actual y su procedencia. De acuerdo con este mecanismo, la reacción se iniciaría cuando una molécula de CO se adsorbe sobre un ión Cu^{2+} de interfase Cu-Ce (Etapa 1). Esta molécula de CO se desorbería en forma de CO_2 al tomar un oxígeno de la superficie, reduciendo el cobre interfacial y dejando una vacante de oxígeno superficial (Etapa 2). Este cobre reducido tiene, como avalan resultados espectroscópicos de otros autores ^(94, 95), más tendencia (mayor energía de absorción) que el cobre totalmente oxidado del que se partía al inicio de la reacción para adsorber otra molécula de CO (Etapa 3). Conforme se reduce la interfase del catalizador, la concentración de vacantes superficiales de oxígeno aumenta, creándose un gradiente que provoca que pueda difundirse oxígeno del interior del catalizador a su superficie, proceso que implica la reducción del cerio en el *bulk* del sistema (Etapa 4). Este oxígeno que ha migrado a la superficie puede entonces reoxidar el cobre previamente reducido por el CO (Etapa 5), lo que permite al CO adsorbido volver a reducir al cobre, liberándose en forma de CO_2 . La etapa 7 representa la adsorción de CO sobre un sitio no activo para la reacción. Según un trabajo posterior de este mismo grupo ⁽¹¹¹⁾ el oxígeno presente en la fase gaseosa se adsorbe en las vacantes superficiales, oxidando de nuevo el catalizador.

En 2004, Flytzani-Stephanopoulos y col. retomaron sus trabajos sobre catalizadores que combinaban cobre y cerio, en este caso sintetizados mediante un método de gelificación/coprecipitación mediante urea, aplicándolos a la reacción CO-PROX, obteniendo buenos resultados en cuanto actividad, selectividad y resistencia a H_2O y CO_2 ⁽²¹⁾. Estudiaron la influencia de la carga de cobre en la actividad CO-PROX, no obteniendo diferencias significativas para valores entre 5% y 30% at., sugiriéndose que un aumento en la carga de cobre sólo provoca la

aparición de fases segregadas de CuO, según se había apuntado igualmente en resultados previos obtenidos para la reacción de oxidación de CO ⁽⁸³⁾. También analizaron la influencia del dopado de estos catalizadores con La, Pr y Zr, no observando ninguna variación al dopar con La, y advirtiendo un efecto perjudicial en el caso del Zr o Pr.

Ratnasamy *et al.* analizaron el comportamiento de catalizadores de cobre soportado sobre ceria, zirconia, o combinaciones de ceria y zirconia para la reacción CO-PROX ⁽¹¹²⁾, observando que, de acuerdo a resultados ya reportados ⁽⁹⁵⁾, el catalizador Cu/CeO₂ era el que presentaba un mejor rendimiento, mientras que el catalizador Cu/ZrO₂ era el que obtenía peores resultados, tanto en cuanto a su actividad como a su resistencia a H₂O y CO₂, poniendo de manifiesto de nuevo la gran importancia de la interacción entre Ce y Cu.

Ese mismo año (2004), Park *et al.* estudiaron el dopaje con Co en catalizadores CuO–CeO₂ soportados sobre γ -Al₂O₃ ⁽¹¹³⁾. Observaron que la adición de muy pequeñas cantidades de Co (0,2% en peso) mejoraba ligeramente el comportamiento del catalizador para la reacción CO-PROX, y también su resistencia a CO₂ y H₂O, lo que explican en base al aumento en la concentración de cobre altamente reducible, observado mediante ensayos TPR, para el catalizador con cobalto.

Paralelamente, Jung *et al.* estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores CuO/CeO₂ sintetizados por coprecipitación para la reacción CO-PROX ⁽¹¹⁴⁾. En base a experimentos termogravimétricos observaron que la temperatura mínima necesaria para eliminar los residuos orgánicos procedentes de la síntesis era de 500 °C; llegaron a la conclusión de que la temperatura óptima de calcinación era de 700 °C, a partir de la cual se favorecía la formación de grandes partículas segregadas de CuO.

Por otro lado, retomando argumentos mencionados anteriormente en relación a la existencia de mecanismos redox para los procesos relacionados con CO-PROX, Martínez-Arias y col. publicaron un amplio estudio empleando técnicas XRD, espectroscopía Raman, XAS, XPS y EPR, en el que observaron que el proceso de reducción comienza afectando al cobre interfacial, extendiéndose más tarde hacia posiciones de ceria interfaciales, para posteriormente afectar al resto del cobre y, finalmente a posiciones de ceria más alejadas de la interfase. Sin embargo, el proceso de reoxidación comienza desde las posiciones de CeO₂ para luego extenderse hasta el óxido de cobre. Además observaron que la reoxidación del catalizador parece estabilizar la presencia de especies Cu⁺ ⁽¹¹⁵⁾.

Aplicando después sus trabajos sobre catalizadores basados en combinaciones entre cobre y ceria a la reacción CO-PROX, estudiaron la influencia del dopaje con Zr y Tb de un soporte de CeO₂ (beneficioso en términos de capacidad de almacenamiento de oxígeno, de interés en el campo de los

catalizadores de tres vías)⁽⁷²⁾ preparado mediante microemulsiones inversas, introduciendo el cobre mediante impregnación⁽¹¹⁶⁾.

Observaron que dicho dopaje de la ceria era perjudicial para el comportamiento de los catalizadores en la reacción CO-PROX, de acuerdo también con resultados anteriores^(83, 112), obteniéndose los mejores resultados con el catalizador no dopado. Además, establecieron relaciones entre la actividad de los catalizadores y la reducibilidad del cobre, no ya frente la observada mediante ensayos TPR, sino frente a la fracción de cobre capaz de reducirse por contacto con CO a temperatura ambiente (bajo condiciones de reacción CO-PROX), puesta de manifiesto por la presencia de una banda infrarroja asociada a carbonilos adsorbidos sobre especies de cobre parcialmente reducidas⁽¹¹⁶⁾.

Manzoli *et al.* también analizaron el comportamiento para la reacción CO-PROX de diferentes catalizadores constituidos por cobre soportado sobre combinaciones entre ceria y zirconia, desde CeO₂ puro a ZrO₂ puro pasando por varias relaciones Ce/Zr intermedias⁽¹¹⁷⁾. Como se había establecido anteriormente^(21, 95, 112, 116), el catalizador que mejor se comporta es aquel cuyo soporte está compuesto únicamente por ceria, siendo perjudicial la incorporación de Zr al mismo. Sin embargo, no lograron establecer ninguna correlación entre la reducibilidad del cobre, observada mediante ensayos TPR, y la actividad de los catalizadores.

Paralelamente, Avgouropoulos *et al.* realizaron un estudio de la influencia del método de preparación de los catalizadores Cu-CeO₂ para la reacción CO-PROX⁽¹¹⁸⁾. Compararon catalizadores preparados por coprecipitación⁽⁶⁴⁾ y por combustión con urea y nitratos⁽¹⁰⁷⁾, ya estudiados por su grupo con anterioridad, con otros sintetizados mediante impregnación y mediante una técnica hidrotermal con citratos, todos con cargas de cobre de alrededor de un 15% at. excepto el preparado por síntesis hidrotermal, que contaba con un 25% at. Observaron que el catalizador que proporcionaba mejores resultados, tanto en actividad/selectividad como en relación a su resistencia a la desactivación frente a CO₂ y H₂O era el catalizador preparado mediante combustión. Tanto este catalizador como el preparado mediante síntesis hidrotermal, con el que también se obtenían buenos resultados, favorecían la presencia de cobre altamente disperso y fácilmente reducible, mientras que en los preparados por precipitación o impregnación se observaba una mayor proporción de cobre segregado⁽¹¹⁸⁾.

Marbán *et al.* analizaron también catalizadores Cu/CeO₂ preparados mediante síntesis hidrotermal con citratos⁽¹¹⁹⁾, obteniendo un catalizador donde el cobre, con estructura amorfa, se encontraba altamente disperso sobre la superficie de la ceria. Dicho sistema mostró muy buenos resultados para la reacción CO-PROX. Compararon también catalizadores, preparados de la misma forma,

sustituyendo el cobre por cobalto o manganeso, obteniendo en estos casos resultados mucho más pobres. Propusieron también, en base sus resultados y a mecanismos anteriormente descritos por Martínez-Arias y col. ⁽⁹⁵⁾ o G. Sedmak y col. ^(109, 110, 111), que la reacción de oxidación de CO transcurría mediante procesos redox entre los pares $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ y $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y procesos de migración de oxígeno en la estructura del catalizador ⁽¹¹⁹⁾.

Mariño y *et al.* estudiaron catalizadores, preparados por impregnación, compuestos por un amplio rango de metales de transición (Co, Cr, Cu, Ni, Zn) soportados sobre óxidos de muy diferentes propiedades ácido/base y redox (MgO , La_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$) para la reacción CO-PROX ⁽¹²⁰⁾. Observaron que sólo cuando el soporte es ceria o combinaciones entre ceria y zirconia se obtienen buenos resultados. De acuerdo con otros resultados anteriores ya expuestos previamente, el mejor catalizador entre los ensayados fue el compuesto por cobre soportado sobre ceria. Propusieron también que el mecanismo de la reacción CO-PROX sobre catalizadores con un soporte reducible se lleva a cabo mediante un mecanismo redox tipo Mars-van Krevelen donde el CO y el H_2 compiten por los mismos sitios activos. Sugirieron, además, que el efecto negativo de la presencia de CO_2 para los catalizadores CuO/CeO_2 podría deberse a su adsorción sobre los sitios activos en forma de especies carbonato ⁽¹²⁰⁾.

Avgouropoulos y col. continuaron sus estudios sobre la reacción CO-PROX en el año 2006 comparando catalizadores de cobre y oro soportados sobre ceria, sintetizados mediante deposición-precipitación ⁽¹²¹⁾. Confirmaron que el catalizador de oro era más activo a temperaturas bajas, si bien el catalizador de cobre era capaz de operar a mayores temperaturas manteniendo una buena selectividad. Además, el catalizador de cobre era notablemente más resistente a la presencia de CO_2 y H_2O en la mezcla de reacción, pudiendo mantener una total eliminación de CO incluso en su presencia, aunque a mayor temperatura y a menor selectividad; estos efectos perjudiciales eran, además, completamente reversibles.

Por su parte, Martínez-Arias y col. continuaron su trabajo sobre este tipo de catalizadores tratando de identificar los sitios activos para la reacción CO-PROX y las causas de la desactivación en catalizadores sintetizados por impregnación de un 1% en peso de cobre sobre ceria preparada mediante microemulsión ⁽¹²²⁾. En este trabajo justificaron la presencia de un máximo en la selectividad a CO_2 como consecuencia de una promoción de la oxidación de H_2 a baja temperatura por parte del CO, ya que la reducción de los sitios interfaciales por parte del CO podría acelerar el comienzo de la oxidación de H_2 , compitiendo a partir de ese momento el CO y el H_2 por los mismos sitios activos. También atribuyeron la pequeña desactivación observada a la acumulación de especies hidroxilo en los sitios activos del catalizador, y a una ligera sinterización del cobre ⁽¹²²⁾.

Paralelamente, Caputo *et al.* investigaron la influencia de la carga de cobre y del dopaje con zirconio del soporte de ceria en catalizadores CuO/CeO₂ preparados por impregnación para la reacción CO-PROX ⁽¹²³⁾. Concluyeron, por un lado, que la cantidad óptima de cobre depositado sobre el catalizador era de un 5% en peso, y además encontraron, de acuerdo a numerosos resultados anteriores de otros grupos ya mencionados anteriormente ^(21, 95, 112, 116, 117), que la introducción de zirconio en el soporte es perjudicial para el desarrollo de la reacción, disminuyendo la actividad, selectividad y resistencia a CO₂ y H₂O del catalizador ⁽¹²³⁾. Confirmaron también la presencia de un proceso de reducción del catalizador a temperatura ambiente tras el primer contacto de CO con el catalizador como ya habían apuntado anteriormente Martínez-Arias y col. ^(94, 116).

Chen y col. también analizaron la influencia del dopaje con Zr ⁽¹²⁴⁾ o Sn ⁽¹²⁵⁾ en el soporte de ceria en catalizadores de cobre soportado para la reacción CO-PROX y, sorprendentemente, encontraron que el dopaje en una baja proporción (10% at.) con cualquiera de estos dos elementos aumentaba la actividad para la reacción, que atribuían al aumento de la movilidad del oxígeno en la red de ceria. Encontraron también que una carga de Zr o Sn del 20% at. o superior en el soporte provocaba un peor comportamiento del catalizador frente al soporte de ceria pura, lo que concuerda con la mayoría de trabajos que anteriormente habían ensayado el dopaje con Zr, ya que las concentraciones empleadas eran en cualquier caso superiores al 10% ^(21, 95, 112, 116, 117).

Trabajos posteriores de este mismo grupo de investigación trataron de mejorar el rendimiento de estos catalizadores con un 10% de Zr o Sn mediante la incorporación de alúmina para aumentar la superficie del catalizador ^(126, 127). Sin embargo, la presencia de Al₂O₃ provocaba una disminución de la interacción entre Cu y Ce ⁽⁹⁷⁾, provocando un peor comportamiento para la reacción CO-PROX.

Jobbágy *et al.* estudiaron catalizadores con diferente relación Cu/Ce preparados por un método de combustión con urea y nitratos. Con este método de síntesis consiguieron introducir cantidades muy altas de cobre (de hasta un 40%) sin que se produjese una segregación apreciable del cobre. A pesar de esto, mayores concentraciones de cobre provocaban que la reacción de oxidación del hidrógeno sucediese a temperaturas más bajas, alcanzándose los mejores resultados con las muestras con un 10% y un 20% de cobre ⁽¹²⁸⁾.

Zou *et al.* obtuvieron resultados similares al estudiar catalizadores preparados por precipitación con diferentes relaciones Cu/Ce ⁽⁶⁵⁾, encontrando que el catalizador que obtenía mejores resultados era el que contaba con un 10% de cobre. Se relacionó la pérdida de actividad para mayor carga de cobre con la menor reducibilidad de éste observada mediante ensayos TPR, asociada a una peor interacción entre los dos componentes del sistema.

Por su parte, Liu *et al.* estudiaron la influencia del pH del medio de síntesis en el que prepararon diferentes catalizadores de cobre soportado sobre cerio mediante coprecipitación; para ello emplearon diferentes relaciones K_2CO_3/KOH como agentes precipitantes ⁽¹²⁹⁾. Observaron que cuanto mayor es la proporción de KOH empleada y, por tanto, más básico es el medio en el que se realiza la precipitación, las partículas de catalizador obtenidas tienen un menor tamaño de cristal, lo que se traduce en una mayor área específica y una mejor dispersión del cobre, aumentando la reducibilidad del mismo y, consecuentemente, la actividad de los catalizadores ⁽¹²⁹⁾.

Ko *et al.* realizaron en el año 2006 un amplio estudio comparativo entre multitud de catalizadores empleados para CO-PROX ⁽¹³⁰⁾, como Pt soportado sobre alúmina, Au soportado en diferentes óxidos (incluyendo soportes formados por combinaciones entre cobre y cerio) o catalizadores de Co_3O_4 o $CuO-CeO_2$. El catalizador de Cu-Ce escogido fue preparado por precipitación con una carga de cobre del 20%, ensayándose también el depositar sobre éste mediante impregnación diferentes metales, como Pt, Ni, Co o Ru. Los resultados obtenidos para el catalizador Cu-Ce ponían de manifiesto, de nuevo, sus buenas propiedades para la reacción CO-PROX, observándose que la adición de otro metal por impregnación provocaba un descenso de la selectividad del catalizador.

Caputo *et al.* extendieron su trabajo sobre este tipo de sistemas con un amplio estudio cinético realizado sobre un catalizador con un 4% de cobre soportado sobre ceria preparado por impregnación ⁽¹³¹⁾. Observaron que la reacción de oxidación de CO prácticamente no se veía afectada por la presión parcial de oxígeno. Tampoco la presión parcial de hidrógeno influye significativamente en la velocidad de oxidación de CO, excepto a altas temperaturas. Esto fue atribuido al hecho de que la oxidación del hidrógeno consume gradualmente, con el aumento de la temperatura de reacción, el oxígeno disponible para la oxidación de CO. Observaron, por otra parte, que el CO_2 y el H_2O afectan a la conversión de CO ya que bloquean los sitios activos donde se absorbe, de acuerdo a trabajos anteriores ⁽¹⁰⁸⁾.

Moretti *et al.* estudiaron un catalizador de cobre soportado sobre alúmina mesoporosa modificada con ceria ⁽¹³²⁾. Comprobaron que la mesoporosidad de la alúmina permitía una buena distribución del metal en la superficie y una buena interacción Cu-Ce, consiguiéndose la estabilización de especies Cu^+ en su superficie; sin embargo, no se comparó este catalizador con uno cuyo soporte fuera exclusivamente ceria.

Firsova *et al.* analizaron catalizadores de cobre, hierro y níquel soportados sobre ceria, y también catalizadores donde se soportaba tanto cobre como Fe o Ni ⁽¹³³⁾. El dopaje con níquel y, especialmente, con hierro producía un aumento de la actividad y selectividad del catalizador, de forma más notable cuando el dopante se soportaba primeramente sobre la ceria y después se

introducía el cobre. Esta mejora de la actividad se explica por la formación en la superficie de un óxido ternario, Cu-Fe-Ce, que facilita la movilidad del oxígeno ayudado por procesos redox en el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. El efecto promotor del dopaje de este tipo de catalizadores con hierro también fue reportado ese mismo año por Sirichaiprasert *et al.* ⁽¹³⁴⁾. Posteriormente este mismo grupo continuó estos estudios ensayando catalizadores de cobalto, o cobalto y cobre, soportado sobre ceria ⁽¹³⁵⁾, obteniendo resultados similares en los que se observaba una mejora en la actividad catalítica cuando se soportaba en primer lugar el cobalto sobre la ceria y, posteriormente, se añadía el cobre. En este caso, sin embargo, advirtieron que el dopaje con cobalto hacía que se produjese la reacción de metanación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) a altas temperaturas.

Por su parte, Jung *et al.* estudiaron el dopaje con metales nobles como Pt, Pd y Ru, en catalizadores de cobre soportado sobre ceria preparados por coprecipitación ⁽¹³⁶⁾. En todos los casos al dopar con el metal precioso se producía una segregación de parte del cobre del catalizador, sin embargo, el comportamiento dependía fuertemente del metal precioso empleado, pues Rh y Pd provocaban un drástico recorte en la actividad, debido a su facilidad para oxidar H_2 , mientras que el Pt provocaba una ligera mejora en el comportamiento del catalizador, atribuida a una fuerte interacción entre éste y el soporte de Cu-Ce.

Lippits *et al.* realizaron un estudio comparativo de catalizadores de Ag, Au y Cu soportados sobre alúmina modificada con CeO_2 o Li_2O ⁽¹³⁷⁾. Observaron que los tres metales considerados son activos para CO-PROX, siendo el oro el más activo y el cobre el más selectivo. Sorprendentemente la adición de CeO_2 a la alúmina tiene efectos perjudiciales en el comportamiento de los catalizadores en la reacción CO-PROX, contrariamente a lo reportado con anterioridad por diferentes autores ^(91, 132) sin embargo, la adición conjunta de CeO_2 y Li_2O sí mejora el rendimiento del catalizador.

Paralelamente, Liu *et al.* publicaron un estudio comparativo entre diferentes métodos de síntesis para producir catalizadores que combinan cobre y cerio para CO-PROX ⁽¹³⁸⁾. Analizaron catalizadores preparados por quelación, coprecipitación, secado en fase crítica con etanol y precipitación mediante ácido cítrico. Observaron que la síntesis por quelación daba los mejores resultados, lo que se atribuía a unas mejores propiedades redox que permitían transiciones más fáciles entre los pares $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, propiciado por una mayor concentración de defectos en el catalizador preparado por este método.

Martínez-Arias y col. extendieron su trabajo estudiando las diferencias entre catalizadores Cu-Ce preparados por impregnación y por coprecipitación ⁽¹³⁹⁾, analizando también la carga de cobre para cualquiera de estos métodos de síntesis ⁽¹⁴⁰⁾. Observaron que en los catalizadores preparados por coprecipitación una parte del cobre se introducía en la estructura fluorita de la ceria, quedando el

resto disperso sobre ésta; en cambio en los preparados por impregnación el cobre se encontraba disperso en la superficie del soporte, encontrándose también partículas de CuO segregadas para altas cargas de cobre ⁽¹⁴⁰⁾. De esta forma, mediante coprecipitación se obtenía un soporte con mayor concentración de defectos y vacantes de oxígeno, lo que se traducía en una mayor actividad en la oxidación de CO por parte de estos catalizadores. Sin embargo, los catalizadores preparados por impregnación, y especialmente aquel cuyo contenido en cobre era de únicamente el 1%, eran más selectivos y tenían un mejor comportamiento global ^(139, 140). La selectividad de estos catalizadores podía deducirse en base a su reducibilidad frente a H₂ y CO, observable mediante ensayos TPR con cada uno de los dos gases, lo que sugiere que H₂ y CO podrían competir a partir de una determinada temperatura por los mismos sitios activos en la interfase ⁽¹³⁹⁾.

Poco después, este mismo grupo de investigación publicó un trabajo en el que pretendían identificar los sitios activos en este tipo de catalizadores para la reacción CO-PROX ⁽⁶⁷⁾. Observaron, mediante experimentos *Operando*-XANES y *Operando*-DRIFTS, en correlación con resultados anteriores obtenidos mediante XPS o CO-TPR ^(116, 122), que el catalizador estaba inicialmente completamente oxidado. Tras un primer contacto de la mezcla de reacción con el mismo se producía una reducción del cobre interfacial, puesta de manifiesto por la aparición de una banda de carbonilos ya reportada con anterioridad ⁽¹¹⁶⁾. Tras esta reducción inicial, la reacción transcurría únicamente oxidando CO, y sólo cuando la reducción del cobre se extendía a posiciones alejadas de la interfase comenzaba a oxidarse el hidrógeno. Estos resultados sugieren una separación, al menos hasta cierto punto, de los sitios más activos para las reacciones de oxidación de CO e H₂, estando determinados los primeros por las características interfaciales Cu-Ce, mientras que los segundos estarían más relacionados con la morfología de las propias partículas de cobre ⁽⁶⁷⁾.

Lee y Kim obtuvieron resultados similares al estudiar la cinética de un catalizador con un 20% at. de cobre preparado por coprecipitación ⁽¹⁴¹⁾. Concluyeron que las cinéticas de oxidación de H₂ y CO son prácticamente independientes la una de la otra y además independientes de la presión parcial de oxígeno. La presencia de CO₂ y H₂O, en cambio, sí influía en la velocidad de oxidación de ambos componentes, resultando, por tanto:

$$r_{oxCO} = f(P_{CO}, P_{H_2O}, P_{CO_2})$$

$$r_{oxH_2} = f(P_{H_2}, P_{H_2O}, P_{CO_2})$$

Lo que les lleva a sugerir que los sitios activos de ambas reacciones de oxidación podrían ser diferentes, proponiendo que se trata de centros de Cu⁺ para la reacción de oxidación de CO y de centros de cobre metálico para la reacción de oxidación de H₂ ⁽¹⁴¹⁾.

Moreno *et al.* también concluyeron, en base a estudios cinéticos realizados sobre catalizadores preparados mediante descomposición térmica en urea, que la velocidad de oxidación de CO no dependía de la presión parcial de oxígeno ⁽¹⁴²⁾.

Por su parte, Liu *et al.* realizaron un estudio sobre la influencia del método de preparación sobre el comportamiento de catalizadores con un 5% de cobre soportado sobre ceria ⁽¹⁴³⁾. Compararon catalizadores preparados mediante impregnación, coprecipitación y coprecipitación inversa (añadiendo la disolución de nitratos de Cu y Ce a una de KOH). Observaron que el mejor resultado en términos de actividad catalítica se obtenía para los catalizadores preparados por coprecipitación, lo que se relacionaba con el hecho de ser el catalizador donde la fase de cobre se encontraba más dispersa y las partículas de catalizador eran más pequeñas y podrían presentar una mayor concentración de vacantes. Por su parte, el método de coprecipitación inversa deprimía enormemente la actividad del catalizador, ya que se obtenían partículas de cobre más grandes y menos dispersas.

Este mismo grupo investigó el dopaje de un catalizador de este tipo incluyendo (mediante coprecipitación) otras tierras raras (Pr, Nd, Y y La) ⁽¹⁴⁴⁾. Observaron que, en general, el dopaje con estos elementos hacía descender ligeramente su actividad, excepto en el caso del Pr. En cuanto a la resistencia frente a CO₂ y H₂O, tanto Y como La parecían resultar perjudiciales, mientras que el catalizador con Pr mantenía la misma actividad que el catalizador no dopado, y el dopado con Nd la aumentaba.

Por su parte, Mariño *et al.* extendieron su trabajo anterior analizando el comportamiento de catalizadores CuO/CeO₂ sintetizados mediante descomposición térmica en urea para la reacción CO-PROX ^(66, 145). Observaron cómo un lavado ácido o básico de los catalizadores aumentaba la actividad de los mismos, especialmente en los catalizadores con una alta carga de cobre, lo que se atribuye a una rotura de los aglomerados cristalinos del óxido de cerio, que permitiría una mayor dispersión del cobre sobre las partículas de éste ⁽¹⁴⁵⁾. También comprobaron que no se observaban partículas segregadas de óxido de cobre al sintetizar los catalizadores mediante este método con cargas de cobre por debajo del 60% at. Un aumento en la concentración de cobre en los catalizadores provocaba, además, un aumento de la actividad en la oxidación de CO, si bien también mejoraba la actividad en la oxidación de H₂, reduciendo, por tanto, la selectividad. Por otro lado, las muestras con alto contenido en cobre parecían inestables, sufriendo una desactivación irreversible cuando CO₂ y H₂O están presentes en la mezcla de reacción, lo que no sucede con los catalizadores con bajo contenido en cobre (10% at.) ⁽⁶⁶⁾.

Caputo *et al.* continuaron sus estudios sobre sistemas de cobre impregnado sobre ceria, analizando cargas de cobre de entre el 0,5% y 8% ⁽¹⁴⁶⁾. Observaron, de acuerdo a resultados anteriores, que la dispersión del cobre es más efectiva a bajas cargas de cobre en el catalizador y que cuando se impregna con altas cantidades se produce una segregación del mismo en forma de cristales de CuO ^(90, 123, 140). Concluyeron también que los sitios con una elevada interacción entre cobre y cerio son los responsables de la elevada actividad y selectividad de este tipo de sistemas para la reacción CO-PROX, pues éstos son altamente reducibles y reoxidables bajo CO, pero no bajo H₂ ⁽¹⁴⁶⁾.

Por su parte, Gómez-Cortés *et al.* realizaron un análisis de la influencia del área BET, el tamaño de cristal de la ceria y de la carga de cobre en catalizadores CuO/CeO₂ preparados por impregnación ⁽¹⁴⁷⁾. Como era de esperar, observaron que una disminución en el tamaño de cristal de la ceria conducía a una mayor área superficial que facilitaba una mejor dispersión del cobre sobre la ceria y, como consecuencia, una mejor actividad. Además, confirmaron que la actividad de este tipo de catalizadores no mejora al aumentar la carga de cobre, como consecuencia de la aparición de una fase segregada de CuO que no participa en la actividad catalítica ^(90, 123, 140, 146). Observaron también, mediante espectroscopía infrarroja, la presencia de especies Cu⁺ tras contacto de los catalizadores con CO a temperatura ambiente, como ya había sido reportado previamente ^(116, 123).

Jung *et al.* compararon el comportamiento de catalizadores de cobre/ceria con un 5% de cobre preparados mediante coprecipitación y síntesis hidrotermal ⁽¹⁴⁸⁾, observando que los catalizadores preparados por este último método producían mejores resultados, lo que se atribuía a una mayor estabilidad y mejor dispersión de cobre en la superficie de la ceria.

Por su parte, Ribeiro *et al.* compararon catalizadores con un 6% de cobre sobre diferentes soportes (CeO₂, ZrO₂ o Nb₂O₅) preparados mediante un método de combustión con urea y nitratos ⁽¹⁴⁹⁾. Comprobaron cómo en el catalizador con ceria no se observan fases segregadas de CuO, denotando una buena dispersión del cobre en el catalizador que conduce a una alta proporción de cobre fácilmente reducible y, como resultado, un buen comportamiento para la reacción CO-PROX. Sin embargo, en los catalizadores con Zr o Nb el cobre se encuentra casi en su totalidad segregado en forma de grandes cristales de óxido de cobre con escasa interacción con el soporte, lo que conduce a una muy pobre actividad en la oxidación de CO.

Avgouropoulos y col. continuaron sus trabajos sobre este tipo de catalizadores analizando el efecto de la presencia de restos de metanol en la mezcla de reacción CO-PROX sobre el comportamiento de catalizadores con un 15% de cobre preparados mediante un método de combustión con urea y nitratos ⁽¹⁵⁰⁾. Observaron que el metanol inhibe las reacciones de oxidación

tanto de CO como de H₂, bloqueando los sitios activos; sin embargo, el metanol puede eliminarse con este tipo de catalizadores mediante oxidación a partir de los 200 °C, aunque este aumento de la temperatura repercute en una disminución de la selectividad para conseguir un mismo nivel de eliminación de CO.

En el año 2008, considerando que se habían propuesto una gran cantidad de catalizadores basados en combinaciones cobre/ceria para la reacción CO-PROX, empleando una gran variedad de procedimientos para su síntesis, López *et al.* trataron de realizar una clasificación entre los catalizadores que habían sido reportados ⁽¹⁵¹⁾ en base a la ecuación cinética propuesta por Liu y Flytzani-Stephanopoulos en 1995 ⁽⁸⁴⁾. A pesar de que la ecuación empleada supone un mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood, y resultados posteriores concluyen que la reacción transcurre más probablemente mediante un mecanismo de tipo Mars-van Krevelen ^(95, 109, 120), ambas describen razonablemente bien el proceso desde un punto de vista cinético. Como conclusión de este análisis se puede destacar que la introducción de dopantes no aporta ninguna mejora a este tipo de catalizadores; además, observan que los mejores resultados se obtienen empleando un método de quelación para la síntesis de estos catalizadores ⁽¹⁵¹⁾.

En base al buen comportamiento de los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio para la reacción CO-PROX, ese mismo año comenzaron a aparecer estudios que aplicaban este tipo de catalizadores a sistemas más robustos y más cercanos a su posible uso en condiciones reales, tales como monolitos ⁽¹⁵²⁾ o reactores de microcanales ^(153, 154).

Ya en 2009, Martínez-Arias y col. continuaron sus estudios sobre sistemas cobre/cerio preparados por coprecipitación e impregnación para la reacción CO-PROX, destacando de nuevo la correlación entre la intensidad de los carbonilos de Cu⁺ interfaciales observados mediante espectroscopía infrarroja tras un primer contacto de la mezcla de reacción con el catalizador y la actividad en la oxidación de CO ^(155, 156). Se recalca una vez más la aparente separación de los sitios más activos para la oxidación de CO (Cu⁺ interfacial) y la oxidación de H₂, que no comienza en gran medida hasta la reducción masiva del cobre ^(155, 156).

Posteriormente estudian también la desactivación del catalizador impregnado con un 1% de cobre sobre ceria cuando hay CO₂ o H₂O en la mezcla de reacción, observando como la presencia de cualquiera de estas dos moléculas dificulta la formación de las especies Cu⁺-CO interfaciales. Esto se atribuye, en el caso del CO₂, a la formación de carbonatos interfaciales que limitan el efecto promotor de la ceria para formar especies de cobre parcialmente reducido, dificultando también la propagación de la reducción del cobre y, por tanto, afectando tanto a la oxidación de CO como de

H₂. En el caso del agua, su efecto se debe al bloqueo de los sitios activos por la adsorción de grandes cantidades de agua molecular ⁽¹⁵⁷⁾.

Polster *et al.* realizaron un amplio estudio sobre catalizadores Cu/CeO₂ preparados mediante coprecipitación o un método de gelificación/coprecipitación mediante urea para la reacción CO-PROX ⁽¹⁵⁸⁾. Concluyeron que las reacciones de oxidación de CO y H₂ se llevaban a cabo mediante un mecanismo de tipo Mars-van Krevelen, como se había sugerido con anterioridad ^(95, 109, 120). En base a que obtenían una selectividad para la oxidación de CO superior a la esperada teniendo en cuenta las cinéticas de oxidación de CO y H₂ independientemente, lo que implica una supresión de la oxidación de H₂ en presencia de CO, proponen un mecanismo competitivo entre CO e H₂ por adsorberse en los mismos sitios activos del catalizador. El CO se adsorbería de forma lineal, oxidándose mediante un oxígeno de la red del catalizador, mientras que el H₂ requeriría una adsorción disociativa y la formación de un grupo hidroxilo ⁽¹⁵⁸⁾.

Por su parte, Marbán *et al.* ensayaron catalizadores de cobre-cerio para la reacción CO-PROX sintetizados mediante un nuevo método de coprecipitación confinada en un aquagel de sílice (SACOP) ⁽¹⁵⁹⁾. Observaron que estos catalizadores presentaban una actividad similar a la observada para catalizadores de este tipo preparados por técnicas más convencionales, sin embargo sufrían en mayor medida una desactivación con el tiempo. Esta desactivación se debía a la formación de carbonatos a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas elevadas cobraba una mayor importancia la sinterización del cobre, lo que conducía a una pérdida de la interacción entre éste y la ceria.

Moretti *et al.* estudiaron catalizadores de Cu/CeO₂ soportados sobre sílica mesoporosa dopada con Zr ⁽¹⁶⁰⁾, observando cómo esta introducción de Zr mejora la dispersión del cobre, permitiendo una mayor proporción de cobre fácilmente reducible. También analizaron diferentes cargas de cobre en estos catalizadores, observando cómo cargas altas no producían una mejora en la actividad al formarse, una vez alcanzada cierta proporción de cobre, únicamente fases de CuO segregado, con poca influencia en la actividad para la oxidación de CO, como ya había sido reportado múltiples veces ^(90, 123, 140, 146).

Pakharukova *et al.* también llegaron a una conclusión similar analizando catalizadores en los que se había impregnado de forma sucesiva cerio y cobre sobre un soporte de óxido de zirconio ⁽¹⁶¹⁾, en los que obtenían mejores resultados de dispersión para bajas cargas de cobre, lo que conducía a una mayor proporción de cobre altamente reducible y, consecuentemente, una mejor actividad para CO-PROX.

Sin embargo, Ayastuy *et al.* publicaron poco después un estudio de la carga de cobre (entre 1% y 15%) en catalizadores preparados por impregnación de un soporte de CeO_2 para la reacción CO-PROX ⁽¹⁶²⁾. No observaron la presencia de fases segregadas de óxido de cobre hasta un 7% de cobre, aunque sí cuando la carga de cobre alcanzaba el 15%. Obtuvieron como resultado que los catalizadores con mayores cargas de cobre (7% y 15%) eran más activos para la oxidación de CO que el catalizador con un 1% de cobre, y, de hecho, el catalizador con un 15% de cobre se comportaba mejor cuando en la mezcla de reacción se encontraban presentes CO_2 y H_2O . Estos resultados se asociaron a una mayor concentración de vacantes de oxígeno en la red de ceria conforme aumenta la carga de cobre del catalizador, al introducirse parte del cobre en su estructura.

Por su parte, Gamarra *et al.* ampliaron estudios anteriores sobre la desactivación por el CO_2 de catalizadores preparados por coprecipitación (en microemulsión inversa) o impregnación, con un 20% at. o un 1% en peso de cobre respectivamente ⁽¹⁶³⁾. Como ya se había reportado previamente ⁽¹⁵⁷⁾, observaron que la presencia de CO_2 desplazaba las oxidaciones, tanto de CO como de H_2 , a mayores temperaturas, aunque la evolución de las fases de cobre en el proceso de reducción permanece básicamente inalterada. Esto se atribuía a la formación de carbonatos interfaciales que limitan las propiedades redox de los catalizadores. La menor desactivación del catalizador sintetizado por coprecipitación respecto al preparado por impregnación se relaciona con la menor basicidad del soporte del primer catalizador (ya que parte del cobre se ha introducido en la red fluorita del cerio), lo que afecta a la formación de carbonatos en su superficie.

Paralelamente, Lendzion-Bielun *et al.* estudiaron el efecto del dopaje con Co ⁽¹⁶⁴⁾ y Fe ⁽¹⁶⁵⁾ impregnado junto con el cobre sobre un soporte de ceria, comparándolo con catalizadores donde sólo se soportaba cobre o uno de los otros metales. Observaron cómo los catalizadores donde no se había introducido cobre presentaban una pobre actividad para la reacción CO-PROX mientras que los catalizadores con cobre, dopados o no, sí tenían un buen rendimiento. Además, el dopaje con Fe o Co provocaba un aumento de la reducibilidad de los catalizadores, atribuida a una mayor dispersión del cobre, lo que se traducía en una mejor actividad y selectividad de los catalizadores dopados para la reacción CO-PROX.

Firsova *et al.* estudiaron el efecto que tiene sobre la actividad CO-PROX de los catalizadores de cobre soportado, el tamaño de cristal de óxido del soporte empleado. Para ello sintetizaron soportes de CeO_2 , ZrO_2 o $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mediante microemulsión o pirólisis (obteniendo soportes con un tamaño de cristal entre 5 y 20 nm) sobre los que se impregnaba un 5% de cobre ⁽¹⁶⁶⁾. Observaron que, como era de esperar en base a resultados anteriores, se obtenían mejores resultados cuando el soporte era CeO_2 , independientemente de su método de preparación. Para el catalizador de

CuO/CeO₂ se obtenía una mayor actividad de oxidación de CO en el caso del soporte con el mayor tamaño de cristal; sin embargo, la selectividad era menor.

Por su parte, Han *et al.* estudiaron el efecto de la morfología del soporte de ceria y, consecuentemente, del plano cristalino expuesto sobre el que se soporta el cobre para la reacción CO-PROX ⁽¹⁶⁷⁾. La ceria se preparó mediante síntesis hidrotermal en diferentes condiciones para obtener partículas con forma cúbica, octaédrica o de varillas, con caras expuestas de forma preferente (1 0 0), (1 1 1) y (1 0 0) + (1 1 0) respectivamente. Los mejores resultados, en términos de actividad y selectividad, se obtenían con la ceria octaédrica y, además, estos catalizadores eran mucho más estables, pues aquellos cuyo soporte eran varillas o cubos de ceria, se desactivaban con mucha facilidad.

Maciel *et al.* estudiaron el efecto de la carga de cobre (entre 1% y 5%) en catalizadores de cobre soportado sobre CeO₂, Al₂O₃ o CeO₂-Al₂O₃ preparados mediante un método de citratos ⁽¹⁶⁸⁾. Como se había reportado en trabajos previos, el empleo de alúmina como soporte para el cobre, bien en solitario o como dopante para la ceria, no conlleva buenos resultados para la reacción CO-PROX ^(97, 120, 126), y efectivamente sólo el catalizador con soporte de ceria consigue un buen comportamiento para esta reacción. En cuanto a la carga de cobre soportado sobre la ceria, se obtuvieron mejores resultados, tanto en actividad como en selectividad, cuando se emplea una baja proporción de cobre (1%), lo que se atribuye a que se alcanza un mayor grado de dispersión y un mayor número de sitios de cobre con una fuerte interacción con la ceria. Este mismo grupo obtuvo un resultado similar empleando un soporte de ceria preparado mediante síntesis hidrotermal ⁽¹⁶⁹⁾.

Por su parte, Li *et al.* estudiaron la influencia del método de preparación de un catalizador de estructura CuO-MnO_x-CeO₂ (con una relación Mn/Cu de 1/5 y un 5% en peso de cobre) ensayando métodos de síntesis hidrotermal, por coprecipitación, por impregnación, y un método sol-gel mediante citratos ⁽¹⁷⁰⁾. Observaron que la síntesis hidrotermal era la que ofrecía mejores resultados al conseguirse un mayor grado de interacción entre los diferentes componentes del catalizador, que daba lugar incluso a un alto grado de formación de solución sólida entre ambos componentes. La síntesis hidrotermal parecía favorecer, además, la formación de vacantes y la estabilización de especies Cu⁺ y Mn⁴⁺. Por otro lado, los catalizadores preparados por coprecipitación presentaban una alta proporción de Cu y Mn segregados, lo que explicaba su baja actividad para la reacción CO-PROX.

Una vez seleccionado el método de síntesis hidrotermal, este mismo grupo realizó un estudio ensayando diferentes metales dopantes (Mn, Fe, Ni, Ti, Co y Cr) ⁽¹⁷¹⁾. Se observó que el dopaje con Mn o Fe mejoraba el comportamiento del catalizador para la reacción CO-PROX respecto un

catalizador no dopado preparado mediante el mismo procedimiento, mientras que el dopaje con Co y, especialmente con Cr, perjudicaban su actividad. La actividad de los diferentes catalizadores para la reacción CO-PROX podía relacionarse con la reducibilidad de las especies de cobre en los mismos observada mediante TPR, y también con la intensidad de una especie de carbonilo observada por espectroscopía infrarroja asignada a carbonilos adsorbidos sobre especies de Cu^+ con una fuerte interacción con la ceria, tal y como se había reportado previamente ^(116, 155, 156).

Paralelamente, Kosmambetova *et al.* estudiaron catalizadores para CO-PROX en los que se impregnaba primero cerio y posteriormente cobre sobre óxidos de diferentes elementos (Zr, Ti, Mn o Al) ⁽¹⁷²⁾. El soporte con el que se obtenían unas mejores propiedades era el ZrO_2 , especialmente con cargas de cobre de alrededor de un 10% y de cerio de un 23% en peso, con lo que se obtenía un catalizador con una alta dispersión de cobre y una fuerte interacción de éste con la superficie de la ceria y la zirconia.

Kydd *et al.* estudiaron la evolución de los sitios activos y del mecanismo de reacción CO-PROX sobre un catalizador CuO/CeO_2 (4% en peso de Cu) preparado mediante pirólisis con spray de llama en función de la temperatura ⁽¹⁷³⁾. Observaron cómo a baja temperatura la selectividad hacia la oxidación de CO es muy alta, lo que se relaciona con la presencia de carbonilos de Cu^+ ; al incrementarse la temperatura y aumentar el grado de reducción del cobre da comienzo la oxidación de H_2 con la consiguiente pérdida de selectividad. Esta evolución ya había sido observada anteriormente, y empleada para justificar una posible separación en los sitios más activos para las oxidaciones de H_2 y CO ⁽⁶⁷⁾. Sin embargo, en este trabajo se considera el mismo tipo de sitios activos para ambas reacciones de oxidación, en coincidencia con propuestas de un trabajo previo de Polster *et al.* ⁽¹⁵⁸⁾, y se explica este comportamiento por el hecho de que a baja temperatura la estabilización de las especies $\text{Cu}^+\text{-CO}$ impide la adsorción y consiguiente oxidación del H_2 en esos sitios activos, mientras que, a mayor temperatura, la menor estabilidad de estos carbonilos permitiría el acceso a la adsorción del hidrógeno.

Por su parte, Moretti *et al.* analizaron el efecto del tratamiento térmico aplicado a un catalizador $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ (Con una relación en peso de 86/7/7) preparado por un método de coprecipitación lenta, mediante el que se obtenían estructuras con morfología de flor ⁽¹⁷⁴⁾. Se observó que una calcinación a más de 550°C provoca una segregación, aunque pequeña, de una fase de CuO. Sin embargo, una calcinación a alta temperatura también provocaba la introducción de una parte del Zr en la estructura de la ceria, que facilitaría la reducibilidad del cobre y favorecería un aumento de la actividad, optimizándose el comportamiento de estos sistemas mediante calcinación a 650 °C.

En un trabajo posterior, este mismo grupo de investigación comparó este sistema con otro preparado de la misma forma en el que no se había introducido Zr, así con sistemas con o sin Zr preparados mediante coprecipitación convencional, todos ellos calcinados a 650 °C ⁽¹⁷⁵⁾. Observaron que el catalizador preparado mediante coprecipitación lenta en el que se había introducido Zr era el que obtenía mejores resultados, lo que se relacionaba con la mayor presencia de especies de cobre altamente reducibles.

Ya en el año 2012, Ayastuy y col. publicaron un trabajo en el que estudiaba el comportamiento para CO-PROX de catalizadores en los que se impregnaba un 7% en peso. de cobre sobre un soporte de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ⁽¹⁷⁶⁾. Comprobaron cómo, conforme aumenta el contenido de Zr en el soporte (el mínimo empleado fue de un 20%), el soporte se hacía más reducible y aumentaba la concentración de vacantes de oxígeno en su estructura. Sin embargo, la proporción de especies de cobre reducibles a baja temperatura, asociadas generalmente a cobre con una fuerte interacción con la ceria ^(65, 146, 156), era menor lo que se correlacionaba con una disminución de la actividad CO-PROX de los catalizadores.

Posteriormente, este mismo grupo ensayó el dopaje con Co o Mo (con una relación M/Cu de 1/3) sobre un catalizador ya impregnado con un 7% en peso de cobre sobre CeO_2 ⁽¹⁷⁷⁾. Se observó que el dopaje con Mo provocaba que una parte de éste se introdujera en la estructura de la ceria, lo que tenía como consecuencia un alto grado de sinterización y una drástica pérdida de las propiedades texturales del soporte, lo que conllevaba una gran caída de la actividad. Sin embargo, el dopaje con Co no tenía casi efecto en la actividad en la oxidación de CO, pero sí aumentaba la selectividad frente a la oxidación de H_2 .

Fonseca *et al.* analizaron catalizadores con en los que se impregnaba un soporte de CeO_2 con un 1% en peso de Au, Cu o de ambos metales ⁽¹⁷⁸⁾. De acuerdo con resultados previos ⁽⁵⁴⁾, el catalizador de oro se mostraba más activo a bajas temperaturas que el de cobre, pero este último era bastante más selectivo y más resistente a la presencia de CO_2 y H_2O en la mezcla de reacción. El catalizador donde se había impregnado tanto oro como cobre, por su parte, mostraba unos valores de actividad y selectividad intermedios, si bien su tolerancia a la presencia de CO_2 y H_2O era tan buena como para el catalizador de cobre.

Paralelamente, Scirè *et al.* también analizaron el comportamiento de catalizadores de cobre u oro soportado sobre ceria para la reacción CO-PROX, sintetizándolos ambos tanto por deposición-precipitación como por coprecipitación ⁽¹⁷⁹⁾. De nuevo se comprobó cómo el catalizador de oro presenta una mayor actividad pero el de cobre es más selectivo y tolerante a CO_2 y H_2O . Observaron cómo el método de preparación de los catalizadores influía fuertemente en su

comportamiento, obteniéndose mejores resultados mediante el método de deposición-precipitación para el catalizador de oro, mientras que para el catalizador de cobre era preferible un método de coprecipitación.

Maciel *et al.* continuaron sus trabajos sobre este tipo de sistemas analizando la influencia del método de preparación del soporte de CeO_2 , síntesis hidrotermal o precipitación, sobre el que se impregna un 5% en peso de cobre para la reacción CO-PROX ⁽¹⁸⁰⁾. Comprobaron cómo el soporte de ceria preparado por síntesis hidrotermal posee una mayor área específica y un menor tamaño de cristal, lo que se refleja en una mayor dispersión del cobre sobre su superficie y en unas mejores propiedades redox y de movilidad de oxígeno en la estructura. Se obtiene, por tanto, un catalizador más activo, más selectivo y más tolerante a la presencia de CO_2 y H_2O en la mezcla de reacción cuando el soporte de ceria se prepara mediante síntesis hidrotermal respecto a cuando se prepara por precipitación ⁽¹⁸⁰⁾.

En este sentido, vista la gran influencia del método de preparación en el comportamiento de los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio para la reacción CO-PROX, en los últimos años se han publicado diversos trabajos en los que se ha tratado de aplicar y desarrollar métodos de síntesis distintos de los convencionales, generalmente tratando de maximizar la dispersión y reducibilidad del cobre sobre el soporte de ceria ^(181, 182, 183, 184, 185, 186).

Ya en este mismo año 2013, Martínez-Arias y col. continuaron su investigación en este tipo de catalizadores analizando la influencia de la cara expuesta por el soporte de ceria en la actividad CO-PROX ⁽¹⁸⁷⁾. Para ello, se sintetizaron soportes con diferentes morfologías (nanocubos, nanovarillas o nanoesferas) en los que se depositó mediante impregnación un 1% en peso de cobre.

Se observó que los nanocubos de cerio, que exponen preferencialmente la cara (100), presentaban una mayor interacción con el cobre, lo que se traducía en la formación de partículas de CuO de mayor tamaño, pero no segregadas, sino con un alto nivel de contacto con el soporte. Esta situación resultaba en un menor nivel de oxidación de CO respecto a nanovarillas y nanoesferas (que exponían respectivamente las caras (110) + (100) y (111) de forma preferente) en los que se obtenía una mayor dispersión de cobre, pero se conseguía una mayor resistencia a la reducción completa de estas mayores partículas de cobre, lo que afectaba a la reacción de oxidación de H_2 , consiguiéndose de forma global una mayor selectividad y una más amplia ventana de conversión total de CO.

3.- SISTEMAS Cu-CeO₂ PARA WGS

La reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) se reportó por primera vez en 1888⁽¹⁸⁸⁾, pero su aplicación no se generalizó hasta varias décadas después en el contexto de la generación y purificación de hidrógeno para la producción de amoníaco mediante el método Haber.

La generación de hidrógeno para la síntesis de amoníaco se realizaba típicamente a partir de procesos de reformado de hidrocarburos, lo que conducía a una corriente de hidrógeno con importantes cantidades de CO₂ y CO. Mientras que el CO₂ se podía extraer fácilmente mediante absorción con agua, la eliminación del monóxido de carbono era bastante más complicada; la reacción WGS (Ecuación 1.3) apareció, por tanto, como una forma sencilla de reducir la concentración de CO a la vez que se generaba hidrógeno extra.



El primer catalizador empleado industrialmente para este proceso se basaba en óxido de hierro combinado con óxido de cromo para evitar su sinterización⁽¹⁸⁹⁾. Estos catalizadores son baratos y resistentes, hasta cierto punto, a la presencia de agua y sulfuros en la corriente de alimentación⁽¹⁹⁰⁾ lo que hace que aún hoy se empleen industrialmente este tipo de catalizadores para la reacción WGS^(36, 190). Por contra, cuentan con algunas desventajas operativas, tales como el tener que reducirlo in-situ bajo una atmósfera controlada para formar la espinela de hierro y cromo (Fe^{II}Fe^{III}_{2-x}Cr_xO₄) o la necesidad de pasivarlo antes de exponerlo al aire debido a su elevada piroforicidad^(36, 190); sin embargo, las mayores desventajas en el empleo de estos sistemas se relacionan, en primer lugar, con la presencia de cromo hexavalente, soluble en agua y muy tóxico, lo que supone un riesgo medioambiental muy importante con las medidas de seguridad que ello conlleva, y en segundo lugar, con la baja actividad de estos catalizadores para la reacción WGS a temperaturas inferiores a 300 °C.

Se han realizado muchos esfuerzos para tratar de sustituir el cromo en estos catalizadores, empleando un gran abanico de elementos como promotores y estabilizadores de la actividad del óxido de hierro, entre los que podemos citar Mg o Zn⁽¹⁹¹⁾, Al₂O₃ y Cu^(192, 193), Th y Cu⁽¹⁹⁴⁾ o Ce, Mn, Co, Ni o Cu⁽¹⁹⁵⁾. Algunos de ellos alcanzaron niveles de actividad comparables a los catalizadores de Fe-Cr.

El hecho de que la actividad de los catalizadores Fe-Cr sea muy pobre por debajo de los 300 °C es un problema importante si se pretenden alcanzar concentraciones bajas de monóxido de carbono, ya que la reacción de desplazamiento del gas de agua es exotérmica ($\Delta H = -41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) y, por tanto, la cantidad de monóxido de carbono en el equilibrio aumenta con la temperatura^(35, 36), de

forma que para alcanzar niveles de eliminación de CO suficientes se necesita trabajar a temperaturas del orden de los 200 °C. La estrategia más empleada para tratar de aumentar la actividad de estos catalizadores consiste en el dopaje mediante metales nobles como el Pt o el Rh o metales de transición como el Cu ^(196, 197, 198) aunque, si bien de forma general se consigue elevar la actividad de estos catalizadores a altas temperaturas, a baja temperatura no se observa una promoción significativa de su actividad.

Por ello, generalmente la reacción WGS se lleva a cabo en dos etapas, una primera a alta temperatura (entre 350°C y 550 °C en función de la composición de la corriente de entrada) empleando los citados catalizadores de Fe-Cr, y una segunda a menor temperatura (alrededor de 200-250 °C).

Para la reacción WGS de baja temperatura se emplean habitualmente catalizadores de cobre. El primer catalizador de este tipo se patentó en 1931 ⁽¹⁹⁹⁾; estos primeros catalizadores, compuestos por cobre no soportado o soportado sobre óxidos como Al₂O₃ o SiO₂, contaban con una buena actividad a bajas temperaturas para la reacción de desplazamiento del gas de agua, pero presentaban dos importantes problemas: en primer lugar su elevada sensibilidad a la presencia de sulfuros en la corriente de entrada (solventada en gran medida con el desarrollo en la década de los 60 de catalizadores de desulfuración altamente eficientes ⁽³⁶⁾), y una gran tendencia a que se produjese la sinterización del cobre y la consiguiente pérdida de área durante su activación y uso. Esto repercutía en que estos catalizadores tuvieran una vida útil muy corta.

Se han empleado diferentes aditivos, tales como SiO₂ o Cr₂O₃, para intentar conseguir la estabilización del cobre en estos catalizadores ⁽²⁰⁰⁾, pero fue la adición de ZnO y, especialmente, de ZnO-Al₂O₃ a la formulación de estos catalizadores la que supuso un importante avance en términos de resistencia y actividad de los mismos ⁽³⁶⁾, de hecho, los catalizadores CuO-ZnO-Al₂O₃ son bastante robustos en condiciones de reacción WGS de baja temperatura, y en la actualidad siguen siendo los catalizadores empleados industrialmente de forma casi exclusiva para este proceso.

Los catalizadores CuO-ZnO-Al₂O₃ cuentan, sin embargo con una serie de desventajas que hacen muy complicado su empleo en dispositivos de menor escala; concretamente, estos catalizadores requieren de procedimientos muy cuidadosos de activación, son pirofóricos e intolerantes a la condensación de vapor o a la oxidación ^(190, 201). Estas desventajas son asumibles a nivel industrial, donde se desarrolla su actividad de un modo más estable y continuo, sin embargo, para su aplicación a menor escala como, por ejemplo, en dispositivos de reformado “a bordo” para la obtención de hidrógeno con el que alimentar pilas de combustible, se requieren catalizadores más robustos que aporten una respuesta rápida y puedan someterse a ciclos de encendido/apagado ⁽²⁰²⁾.

Principalmente se han estudiado en este sentido catalizadores metálicos soportados, generalmente empleando soportes parcialmente reducibles. Se han empleado una gran variedad de catalizadores de este tipo ⁽²⁰²⁾, principalmente utilizando metales nobles, Au/Fe₂O₃ ^(203, 204), Au/CeO₂ ^(204, 205), Au/TiO₂ ⁽²⁰⁶⁾, Ru/ZrO₂ ⁽²⁰⁷⁾, Rh/CeO₂ ⁽²⁰⁸⁾, Pt/CeO₂ ^(204, 209, 210, 211), Pt/ZrO₂ ⁽²¹²⁾, Pt/TiO₂ ⁽²⁰¹⁾, Pt/Fe₂O₃ ⁽²¹³⁾, Pd/CeO₂ ⁽²¹⁴⁾, pero también basados en metales de transición, entre los que destaca especialmente el cobre, Cu/CeO₂ ^(51, 215), Cu/TiO₂ ⁽²⁰⁶⁾ o Cu/ZrO₂ ⁽²¹⁶⁾.

Estos catalizadores, que presentan, por lo general, un mecanismo bifuncional en el que tanto el metal como el soporte tienen una gran importancia en el desarrollo de la reacción ^(217, 218), tienen unas propiedades mucho más adecuadas para su utilización para la reacción WGS en aplicaciones a pequeña escala ⁽¹⁹⁰⁾.

De entre este tipo de catalizadores, aquellos que emplean metales de transición y no metales nobles en su formulación son mucho más interesantes desde un punto de económico.

El primer trabajo en el que se ensayaron catalizadores de cobre soportado sobre óxido de cerio para la reacción de desplazamiento del gas de agua se publicó en el año 2000 por parte del grupo de Fu y Fltytzani-Stephanopoulos ⁽²¹⁹⁾, tomando como base las investigaciones realizadas por Liu (1995) y Li (1999) para la realización de sus Tesis Doctorales.

La motivación para ensayar este tipo de sistemas para la reacción WGS partía de los buenos resultados que se habían obtenido con metales nobles (Pt, Au, Rh...) soportados sobre ceria, y las buenas propiedades que mostraban los catalizadores que combinaban cobre y ceria para la oxidación de CO, ya sea mediante O₂ ^(83, 84) o mediante SO₂ ⁽⁸⁰⁾.

En este trabajo se estudiaron catalizadores con diferentes cargas de Cu o Ni (5-40%) impregnadas sobre soportes de ceria, dopada con un 10% de La, sintetizados mediante un método de gelificación/coprecipitación mediante urea ⁽²¹⁹⁾. Se obtuvieron buenos resultados de actividad para la reacción WGS (especialmente para cuando se empleaba cobre), no apreciándose diferencias significativas entre catalizadores con diferentes cargas de cobre en la actividad de los catalizadores, lo que se justificaba identificando la fase activa con pequeños clusters metálicos con una elevada interacción con el soporte; la adición de una mayor carga de Cu o Ni provocaba la formación de fases aisladas con una menor interacción con la ceria y, por tanto, con poca influencia en la actividad WGS.

Se propone un mecanismo redox en el que las moléculas de CO se adsorben sobre la fase metálica, reduciéndolo y formando una vacante en la ceria, que es posteriormente reoxidada mediante una adsorción disociativa del agua; este mecanismo es similar al propuesto para las reacciones de oxidación de CO mediante O₂ o SO₂, siendo el agua el agente oxidante en este caso.

La mayor actividad de los catalizadores de cobre respecto a los de níquel se atribuye, en este sentido, a la mayor reducibilidad observada para los primeros mediante experimentos TPR.

Algunos años después de este primer trabajo, Koryabkina *et al.* estudiaron el comportamiento de diferentes catalizadores preparados mediante impregnación de un 8% de cobre sobre diferentes soportes, Al_2O_3 , CeO_2 y una mezcla física de ambos, empleando condiciones próximas a las reales en una mezcla de reacción procedente del reformado de hidrocarburos, es decir, introduciendo H_2 y CO_2 ⁽²²⁰⁾.

Observaron que la adición de ceria no promovía la actividad del cobre, sino que la disminuía, resultando en una menor actividad del catalizador $\text{Cu}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2)$ respecto a $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y, sorprendentemente en una casi nula actividad del catalizador Cu/CeO_2 . Estos resultados se justifican en base a la excesiva reducción de la ceria en una atmósfera con una elevada concentración de H_2 , lo que la hace más susceptible para la reacción con el CO_2 , envenenándose así el catalizador por una excesiva acumulación de carbonatos.

Posteriormente, Jacobs *et al.*, realizaron un estudio comparativo de diferentes metales (Pt, Au, Cu, Co, Ni y Fe) impregnados sobre un soporte de ceria ⁽²²¹⁾, obteniendo una actividad mucho mayor en el caso del Pt respecto a cualquiera de los demás metales empleados. Proponen un mecanismo en el que la ceria es el único componente activo del catalizador, siendo el único papel de los metales impregnados el de favorecer la reducción superficial de la ceria, tanto reduciendo la temperatura a la que esta se produce como aumentando su extensión, papel en el que el Pt es el más eficiente de todos los metales empleados, lo que justificaría su mayor actividad. La reducción de la ceria favorecería la formación de especies OH geminales que, al reaccionar con el CO formarían especies formiato que se descompondrían finalmente a través de la adición de agua dando lugar a H_2 y CO_2 .

En 2004, Flytzani-Stephanopoulos y col. continuaron su trabajo sobre estos catalizadores de Cu/CeO_2 , esta vez aplicándolos a la reacción de desplazamiento del gas de agua de alta temperatura (HT-WGS), comparando el comportamiento de catalizadores de Cu impregnado sobre ceria dopada con La con el de un catalizador comercial $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y también con otro catalizador de Fe impregnado sobre $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$ ⁽²²²⁾. Se obtuvieron resultados de actividad para el catalizador de cobre impregnado sobre ceria superiores incluso a los obtenidos con el catalizador comercial, observándose, de acuerdo a trabajos anteriores ^(83, 84, 219), cómo un pequeño porcentaje de cobre es suficiente para aumentar la actividad del catalizador, y que una mayor carga de cobre sólo conseguía formar especies CuO poco dispersas y con poca interacción con el soporte, que no contribuían de forma significativa a la actividad.

La superior actividad mostrada cuando se impregnaba Cu sobre ceria respecto a la obtenida al impregnar Fe, que reporta una actividad bastante baja, se asigna a la capacidad del cobre para aumentar la reducibilidad de la ceria, efecto que no se observa al impregnar Fe.

En 2005, Bickford *et al.* estudiaron el comportamiento de catalizadores bimetalicos de Cu-Pd soportados sobre ceria para la eliminación de CO en corrientes ricas en hidrógeno mediante la reacción WGS asistida por oxígeno (OWGS) ⁽²²³⁾. La incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno a la mezcla de reacción WGS había sido estudiada en años anteriores por Eguchi y col. como una forma de combinar las reacciones de oxidación de CO y WGS en una única etapa, empleando catalizadores de cobre soportado sobre óxidos mixtos A_2O_3 -ZnO, obteniendo muy buenos resultados en términos de conversión de CO ^(224, 225, 226). Además, Liang *et al.* habían reportado previamente, en base a cálculos DFT, que la reacción WGS sobre superficies de cobre donde se había adsorbido previamente oxígeno podía facilitarse debido a la menor energía requerida para la adsorción y disociación de las moléculas de agua sobre éstas ⁽²²⁷⁾, abriendo así la puerta no sólo a la posibilidad de aumentar la conversión de CO mediante la combinación de las reacciones de oxidación de CO y WGS, sino también a un aumento de la actividad de la propia reacción WGS mediante la adición de estas pequeñas cantidades de oxígeno.

En el citado trabajo, Bickford *et al.* reportaron que se podían alcanzar también muy elevados niveles de conversión de CO mediante la reacción OWGS con catalizadores Cu-Pd/CeO₂ ⁽²²³⁾. En trabajos posteriores, compararon estos resultados con los obtenidos para catalizadores monometalicos de Cu o Pd, encontrando que, a pesar de obtener también buenos resultados con éstos, el efecto sinérgico sobre la reducibilidad del sistema en el catalizador bimetalico conducía a obtener con éste los mejores niveles de conversión de CO ^(228, 229).

En 2006, Tabakova *et al.* estudiaron el comportamiento de catalizadores de Au, Ag y Cu soportado sobre ceria, preparados mediante un método de deposición-precipitación para la reacción de desplazamiento del gas de agua de baja temperatura (LT-WGS), obteniendo muy buenos resultados para Cu y Au, mientras que para el caso de Ag, la actividad conseguida era bastante baja ⁽²³⁰⁾.

En base a resultados DRIFTS, en los que observaron una evolución de las especies formiato y la desaparición de grupos hidroxilo tras la introducción de CO en muestras donde se había preadsorbido agua, proponen un mecanismo asociativo en el que la descomposición de los formiatos para dar lugar a H₂ y CO₂ es el paso limitante. La formación de vacantes en la ceria, especialmente favorecida al emplear Cu o Au en los catalizadores, jugaría un papel esencial en el mecanismo de reacción, ya que sería en estos sitios interfaciales donde se disociaría preferentemente

el agua, combinándose los grupos OH generados con el CO adsorbido sobre las partículas metálicas para dar lugar a los citados formiatos.

Ese mismo año, Wang *et al.* ensayaron catalizadores de cobre y ceria preparados por coprecipitación y por impregnación para WGS ⁽⁴⁹⁾. Estos catalizadores, que ya habían mostrado una muy buena actividad para la reacción CO-PROX ^(67, 139, 140), mostraron también un muy buen comportamiento para la reacción WGS.

Se observó, mediante experimentos in-situ XANES y XRD bajo mezcla de reacción WGS (CO + H₂O) cómo el cobre presente en estos catalizadores se reducía de Cu²⁺, presente en el estado inicial, a cobre metálico, siendo únicamente tras este proceso de reducción cuando se comienza a observar producción de H₂ y, por tanto, actividad WGS. También se observa en todos los casos un importante grado de reducción de la ceria, con la consiguiente formación de vacantes, promovida por la presencia del cobre en los catalizadores.

Estos resultados son indicativos de la gran importancia que tanto los sitios de cobre metálico como las vacantes en el soporte tienen para la actividad en la reacción WGS, proponiéndose un mecanismo redox en el que el CO se adsorbe sobre el cobre situado en zonas interfaciales Cu-Ce, reduciendo el sistema y, por tanto, formando una vacante de oxígeno en la red de ceria, donde se produce la disociación del agua, reoxidando el sistema y generando H₂. Se descarta un mecanismo basado en la descomposición de especies intermedias, como los formiatos, debido a la baja intensidad de estas especies observada mediante DRIFTS y a la imposibilidad de correlacionar esta intensidad con la actividad observada para los diferentes catalizadores.

A pesar de que, como se ha comentado, es necesaria la sinergia ambas especies, Cu⁰ y vacantes de O₂, el hecho de que se haya observado una mayor actividad para los catalizadores impregnados, a pesar de que la reducibilidad de la ceria es significativamente mayor para el caso de los catalizadores coprecipitados, indicaría un papel más relevante para las especies de cobre.

Este trabajo también señala la importante presencia de carbonatos, observada mediante DRIFTS, como un factor importante para explicar la desactivación observada en estos sistemas a altas temperaturas.

Paralelamente, Kušar *et al.* estudiaron catalizadores Ce_{1-x}Cu_xO_{2-y} preparados por coprecipitación para la reacción WGS ⁽⁵¹⁾. En este caso, sin embargo, encontraron que los catalizadores Cu-Ce presentaban una actividad muy por debajo que la de un catalizador comercial de CuO-ZnO-Al₂O₃, no alcanzándose, en el mejor de los casos correspondiente al catalizador Ce_{0.8}Cu_{0.2}O_{2-y}, conversiones de equilibrio hasta por encima de los 700 K. Además, y en contraposición a lo observado en otros

estudios ^(219, 222), relacionaron una mayor actividad con un aumento de la carga de cobre de estos catalizadores.

Por su parte, Tabakova *et al.* continuaron sus trabajos sobre este tipo de catalizadores para la reacción WGS estudiando el efecto del dopaje de la ceria con Sm, Zn, Zr o La en catalizadores preparados mediante combustión en urea, considerando en todo caso una carga de cobre del 15% at. ⁽²³¹⁾.

Observaron que todos los dopantes producían un descenso en el tamaño de cristal observado para el óxido de cerio. Por otro lado, el dopaje con Sm o Zn provocaba un aumento del área específica del catalizador, así como del volumen de poros, mientras que el dopaje con Zr o La causaba una disminución en estos parámetros. En cuanto a la reducibilidad de los catalizadores, analizada mediante H₂-TPR, se observa en todos los casos un grado importante de reducción de la ceria junto con la reducción del cobre; no se aprecian grandes diferencias entre los catalizadores dopados con Zn o Sm y el catalizador no dopado, sin embargo al dopar con Zr o La se observa una disminución en la extensión de la reducción de la ceria.

La actividad observada para estos catalizadores aumenta al dopar con Sm o Zn y disminuye al dopar con Zr o La, en buena correlación con la evolución del área superficial. En cualquier caso, la actividad WGS de todos estos sistemas es bastante buena y, en el caso de los catalizadores dopados con Sm o Zn, incluso mayor a la obtenida por un catalizador comercial CuO-ZnO-Al₂O₃.

Por su parte, Pintar *et al.* realizaron un estudio comparativo entre una serie de catalizadores preparados mediante diferentes técnicas, empleando diferentes cargas de cobre y temperaturas de calcinación ⁽²³²⁾.

En base a experimentos TPR y TPO, concluyen que una elevada dispersión del cobre contribuye a promover las propiedades redox tanto del cobre como de la ceria. Comparando los resultados obtenidos mediante CO-TPR y H₂-TPR, observan que la reducción de los sistemas se produce a menor temperatura cuando se emplea CO.

Concluyeron que las distintas condiciones de síntesis empleadas afectan de manera muy pronunciada a la estructura de los catalizadores obtenidos, y que estos parámetros especialmente la dispersión de cobre y reducibilidad, así como el área específica de los catalizadores, determinan en gran medida la actividad para la reacción WGS.

En este sentido, Kumar *et al.* comparando la actividad para la reacción WGS, tanto a alta como a baja temperatura, de un catalizador de cobre y níquel soportado sobre un óxido mixto de ceria-zirconia con los catalizadores comercialmente empleados, también llegaron a la conclusión de

relacionar los buenos resultados obtenidos por el catalizador de Cu y Ni con la elevada dispersión y reducibilidad observada ⁽²³³⁾.

Rodriguez *et al.* publicaron en 2007 un detallado estudio mediante STM (Microscopía de Efecto Túnel) y cálculos teóricos (DFT) de sistemas de cobre y oro depositados sobre superficies de CeO₂ o ZnO para la reacción WGS ⁽²³⁴⁾. Observaron, tanto para Au como para Cu, que se obtenían mejores resultados cuando los metales se encontraban soportados y, a su vez, cuando se soportaban sobre CeO₂ respecto a ZnO.

Para todos los sistemas soportados, al variar la carga metálica se observaba un máximo en la actividad de los sistemas, relacionado con un máximo en la dispersión de estos metales, de forma que aumentar la cantidad de Au o Cu depositada a partir de ese punto conducía a un incremento en el tamaño de cristal.

Los cálculos realizados muestran, por su parte, la elevada dificultad de disociar el agua (paso fundamental para la reacción WGS independientemente del mecanismo de reacción, redox o asociativo, considerado) sobre las partículas de oro; en el caso del cobre, éste sí es capaz de realizar la disociación del agua por sí mismo, sin embargo, la energía requerido para este proceso se reduce drásticamente cuando se emplea ceria como soporte, pues las vacante producidas en la ceria realizan este proceso con mucha más facilidad. En el caso de emplear un soporte de Zn, la reducibilidad del mismo es sensiblemente menor que para la ceria, lo que justifica la menor actividad observada en este caso. Estos resultados remarcan el gran efecto sinérgico producido al depositar Au o Cu sobre ceria ⁽²³⁴⁾.

Por su parte, Yahiro *et al.* estudiaron la actividad WGS de diferentes catalizadores de cobre impregnado sobre diferentes soportes ⁽²³⁵⁾. En primer lugar, comprobaron como la adición de Zn, impregnado simultáneamente al cobre, aumentaba la actividad de un catalizador soportado sobre Al₂O₃. Partiendo de esta base estudiaron el efecto de diferentes soportes (Al₂O₃, MgO, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-MgO, zeolitas y CeO₂) en los que se impregnaba una mezcla de Cu y Zn. Observaron que los mejores resultados se obtenían con un soporte de alúmina, obteniendo buenos resultados también cuando se empleaba MgO o CeO₂, y resultados bastante más pobres para el resto de soportes. Relacionaron, finalmente, la reducibilidad del cobre en los diferentes catalizadores con su actividad para la reacción WGS.

Quiney *et al.* estudiaron el comportamiento de un catalizador preparado por impregnación sucesiva de cerio y cobre sobre un soporte de alúmina para la reacción WGS comparándolo con el catalizador comercial comúnmente empleado para la etapa de baja temperatura (CuO-ZnO-Al₂O₃)

⁽²¹⁵⁾. A pesar de que la actividad obtenida por el catalizador de Cu/Ce es bastante inferior a la desarrollada por el catalizador comercial, éste puede emplearse a temperaturas muy superiores.

A partir de datos cinéticos obtenidos para ambos tipos de catalizadores se trata de deducir un mecanismo de reacción, pero los datos pueden ajustarse de forma bastante exacta tanto a un tipo de mecanismo redox como asociativo. Concluyen también que el papel fundamental de la ceria es el de disminuir la energía de activación para la disociación del agua.

Por otro lado, Li *et al.* estudiaron el efecto de la adición de Al_2O_3 a un catalizador de cobre-cerio (30% en peso de cobre) preparado por coprecipitación ⁽²³⁶⁾, especialmente en lo relativo a su estabilidad bajo condiciones de reacción WGS próximas a las reales, empleando CO_2 y H_2 en la mezcla de reacción, en base a buenos resultados observados en términos de estabilidad al introducir Al_2O_3 en un catalizador Au/CeO_2 ⁽²³⁷⁾.

Comprobaron que la introducción de pequeñas cantidades de Al_2O_3 (1% en peso) mejoraba la actividad de los catalizadores Cu/ CeO_2 , y también incrementaba su estabilidad, disminuyendo la desactivación producida al operar bajo CO_2 y H_2 ; mayores proporciones de Al_2O_3 conducían, sin embargo, a un peor comportamiento de los catalizadores, en buena correlación con la modificación que la introducción de alúmina tenía sobre la reducibilidad de las especies de cobre presentes en el catalizador. A partir de experimentos TPR observaron un máximo en el área del pico de reducción asociado a especies de cobre con un alto grado de interacción con vacantes en la ceria cuando se introducía un 1% de Al_2O_3 , asociándose la fase activa para la reacción WGS a estas especies, en base a estos resultados y a experimentos de voltametría cíclica.

Posteriormente, este mismo grupo estudió también el efecto de la introducción de ytrio en este tipo de catalizadores ⁽²³⁸⁾, obteniendo resultados similares a los reportados para la introducción de alúmina ⁽²³⁶⁾. En este caso observaron que la actividad y estabilidad de estos catalizadores para la reacción WGS se optimizaba mediante la introducción de un 2% en peso de Y, de nuevo en buena correlación con el área del pico de reducción asociado a especies de cobre con un alto grado de interacción con las vacantes de la ceria.

Por su parte, Huber *et al.* estudiaron el comportamiento de un catalizador de cobre, cerio y zirconio preparado por coprecipitación y soportado sobre nanofibras de carbono para WGS ⁽²³⁹⁾. Observaron, mediante experimentos de oxidación a temperatura programada, cómo la presencia del catalizador promovía la combustión de las nanofibras de carbono, reduciendo la temperatura a la que ésta se produce de 500 °C a 400 °C limitando, por tanto, el rango de temperaturas a las que este material podría emplearse. Además, no se apreciaba ningún aumento significativo de la actividad de estos catalizadores al emplearse las nanofibras de carbono y, de hecho, al emplearse concentraciones

altas se observa una ligera disminución de la actividad; tampoco se observó ninguna mejora en cuanto a estabilidad o resistencia a la presencia de CO_2 o H_2 en la mezcla de reacción.

En 2008, Wang *et al.* continuaron su trabajo sobre este tipo de sistemas, comparando sistemas de cobre-cerio preparados por coprecipitación e impregnación, que ya habían mostrado un buen comportamiento para la reacción WGS ⁽⁴⁹⁾, con sistemas de Au soportado sobre ceria ⁽⁵⁰⁾. Recalaron de nuevo la importancia de la generación de vacantes de oxígeno en el soporte de ceria, que se ven favorecidas por la incorporación de cobre u oro, y observaron de nuevo la completa reducción de los componentes metálicos de los catalizadores bajo atmósfera de reacción WGS.

Zhi *et al.* estudiaron la influencia de diferentes métodos de síntesis (precipitación homogénea, deposición-precipitación y coprecipitación) en catalizadores de cobre-cerio dopados con lantano ⁽²⁴⁰⁾. En todos los casos encontraron que los catalizadores obtenidos presentaban un buen comportamiento para la reacción WGS, incluso en presencia de CO_2 y H_2 , siendo el método de coprecipitación el que obtenía mejores valores de actividad, y la deposición-precipitación el método que conducía a peores resultados, lo que se relacionaba con la mejor o peor dispersión de cobre conseguida mediante los diferentes procedimientos.

Por su parte, Djinoić *et al.* realizaron un amplio estudio sobre la influencia de la carga de cobre (entre 10% y 20% at.) y la temperatura de calcinación (entre 400 °C y 850 °C) de catalizadores Cu-CeO₂ preparados por coprecipitación en su actividad y estabilidad para la reacción WGS ^(241, 242).

Observaron cómo un aumento en la temperatura de calcinación conducía, de forma general, a un incremento del tamaño de cristal de la ceria, y a una disminución del área superficial de los catalizadores. Además, conforme se aumentaba la temperatura de calcinación, se llegaba a un punto (a menor temperatura cuanto mayor era la carga de cobre) donde se comenzaba a observar la presencia de especies CuO mediante XRD, con lo que un incremento de la temperatura de calcinación también provoca una disminución de la dispersión del cobre.

También se observaba una disminución de la reducibilidad tanto del cobre como de la ceria, mediante experimentos TPR, al calentar a mayores temperaturas; en el caso de la ceria, no sólo se observaba un incremento en la temperatura a la que se produce la reducción, sino también una disminución de la extensión de ésta. El área del pico de reducción asociado a especies de cobre con una elevada interacción con la ceria disminuía también al aumentar la temperatura de calcinación, en correlación a la menor dispersión de cobre observada. Para una misma temperatura de calcinación, la reducción de la ceria se veía más favorecida conforme mayor era la carga de cobre.

Al realizar los ensayos de actividad catalítica con los diferentes catalizadores, observan que el grado de reducción de la ceria, así como el grado de dispersión del cobre sobre ésta, son parámetros

muy importantes que favorecen la actividad WGS, sin embargo, no se correlacionan de forma completa, ya que en tal caso la actividad debería maximizarse en los catalizadores calcinados a la menor temperatura, y sin embargo lo hace para catalizadores calcinados a temperaturas intermedias (450 °C para cargas de cobre de 15% y 20% y 550 °C para una carga de cobre del 10%). Justifican finalmente estos resultados en base a la mayor acidez superficial de los catalizadores con una mayor actividad, confirmada mediante adsorción de NH_3 , generada por la estabilización de planos cristalinos insaturados de CuO y CeO_2 .

Finalmente, observan una severa desactivación de estos catalizadores al emplear CO_2 en la mezcla de reacción, que asocian al envenenamiento producido por la acumulación de carbonatos.

Ya en 2009, Gunawardana *et al.* estudiaron la influencia de la carga de cobre (entre 20% y 90%) de catalizadores preparados por coprecipitación para la reacción WGS a media temperatura (entre 150 °C y 360 °C), empleando CO_2 y H_2 en la mezcla de reacción ⁽²⁴³⁾.

Independientemente de la cantidad de cobre empleado, todos los catalizadores alcanzaban concentraciones próximas al equilibrio a los 300 °C; a menor temperatura, conforme se aumentaba la carga de cobre entre 20% y 80%, se incrementaba la actividad de los catalizadores, cayendo bruscamente al alcanzar el 90% de cobre. Estos resultado se relacionan con la temperatura a la que se comienza a producir la reducción del cobre en experimentos TPR, ya que conforme aumenta la carga de cobre hasta el 80%, a pesar de que esto produce una cada vez mayor proporción de especies CuO que se reducen a más elevada temperatura, la temperatura a la que se inicia la reducción de las especies de cobre con mayor grado de interacción con la ceria disminuye.

El catalizador con un 80% de cobre, además, mostró una elevada estabilidad a 350 °C, desactivándose de manera muy rápida, sin embargo, cuando la temperatura se elevaba hasta los 400 °C.

Por su parte, Pradhan *et al.* compararon los resultados obtenidos para la reacción WGS de catalizadores con un 10% en peso de cobre soportados sobre ceria y óxidos mixtos de ceria-zirconia y ceria-titania ⁽²⁴⁴⁾.

Sus resultados mostraron que la formación de este óxido mixto, con cualquiera de los dos elementos, conducía a un incremento en el área superficial del catalizador, una disminución del tamaño de cristal del soporte, y un aumento en la dispersión del cobre.

La actividad de estos catalizadores, sin embargo, se incrementaba ligeramente cuando se introducía Zr en la estructura de la ceria y disminuía ligeramente al emplear Ti, al utilizar una mezcla compuesta únicamente por CO y H_2O . Al introducir CO_2 , la actividad seguía ese mismo orden, pero

las diferencias entre los diferentes catalizadores se magnificaban. Estos resultados se correlacionan bien con la reducibilidad de los catalizadores observada mediante experimentos TPR, donde se observa que la cantidad de especies de cobre con una elevada interacción con el soporte aumenta la introducir Zr y disminuye con Ti respecto al catalizador Cu/CeO₂.

Li *et al.* continuaron sus trabajos sobre este tipo de sistemas, esta vez estudiando el efecto de los diferentes métodos de síntesis (coprecipitación, hidrotermal o sol-gel) sobre la actividad WGS de catalizadores con un 20% en peso de cobre sobre ceria, calcinando en todos los casos a 650 °C ⁽²⁴⁵⁾.

Observaron, a través de análisis XRD y Raman, que el cobre se incorpora de manera más efectiva a la red de ceria en el catalizador preparado por coprecipitación, y éste efecto es menos pronunciado en el preparado mediante un método sol-gel, lo que se relaciona con una mayor presencia de vacantes y defectos en la red de ceria para el catalizador coprecipitado. Además, experimentos de reducción a temperatura programada tras el lavado de los catalizadores con (NH₄)₂CO₃, que elimina las especies de cobre aisladas dejando las que interaccionan fuertemente con el soporte, mostraron que este tipo de especies está presente en mayor medida en el catalizador coprecipitado, y en menor medida en el preparado mediante un método sol-gel. Estos resultados se correlacionan bien, con los resultados de actividad catalítica, obteniéndose los mejores resultados para el catalizador coprecipitado.

Djinović *et al.* continuaron sus investigaciones tratando de aumentar la actividad y estabilidad de los catalizadores de cobre-cerio para la reacción WGS empleando en la síntesis un *template* de sílica mesoporosa que se añadía a una disolución de cobre y cerio ⁽²⁴⁶⁾. Estos catalizadores finalmente se calcinaban a diferentes temperaturas, previamente optimizada para catalizadores coprecipitados en función de su carga de cobre en trabajos anteriores ^(241, 242).

El empleo de esta sílica mesoporosa aumentaba de manera muy considerable las propiedades texturales de los catalizadores, obteniéndose unos valores de área superficial y volumen de poros muy superiores a los catalizadores coprecipitados, también se produce una disminución del tamaño de cristal de la ceria y una mejora de la dispersión del cobre.

No se observan, sin embargo, diferencias significativas en la reducibilidad de los diferentes catalizadores, mediante experimentos TPR, en función del método de preparación, ni tampoco en la acidez superficial, parámetro que previamente había sido destacado por este mismo grupo por tener una elevada influencia en la actividad WGS ^(241, 242). La actividad de los catalizadores preparados utilizando la sílica mesoporosa es superior a la mostrada por los catalizadores coprecipitados, lo que se relaciona con la mayor área superficial de los primeros.

En cualquier caso se observa una importante pérdida de área BET y de volumen de poros en los catalizadores usados, lo que indica una elevada desactivación térmica de éstos. También se relaciona la pérdida de actividad a altas temperaturas con el bloqueo de los sitios activos por la formación de carbonatos, como se observa mediante espectroscopía infrarroja ⁽²⁴⁷⁾.

Rodriguez *et al.* retomaron sus trabajos empleando microscopía de efecto túnel (STM) para analizar un sistema donde se soportaba cerio sobre cobre ⁽⁵²⁾. El cerio se añadió a una superficie formada por la cara (111) del cobre y se comprobó cómo éste se depositaba preferentemente en las terrazas del sustrato con una disposición poco habitual ya que se formaban pequeñas islas compuestas por una monocapa de cerio atrapada entre dos capas de oxígeno. Cuando este mismo experimento se realizó depositando cerio sobre oro se observaba la cara típica (111) del CeO₂ ⁽²⁴⁸⁾.

Las medidas de XPS mostraron una gran estabilización de las especies Ce³⁺ en el sustrato de cobre, observándose además una gran facilidad para reducir y reoxidar esta superficie, gracias a la elevada interacción electrónica entre ambos componentes.

Las medidas cinéticas para la reacción WGS obtuvieron unos resultados muy superiores para esta superficie de cerio depositado sobre cobre respecto a otros sistemas como cobre soportado sobre ceria o sobre ZnO, o cobre *bulk*. Los cálculos teóricos DFT mostraron además que la presencia de estas pequeñas islas de cerio facilita enormemente la disociación del agua, que es un paso clave para la reacción WGS.

Por su parte, She *et al.* estudiaron el dopaje del soporte de ceria con La, Y, Nd o Sm en catalizadores con un 25% en peso de cobre preparados por coprecipitación, intentando mejorar la actividad de este tipo de sistemas ⁽²⁴⁹⁾.

Observaron que el dopaje conducía, de forma general, a una disminución del tamaño de cristal y a un incremento en el parámetro de red de la ceria. Se apreciaba un incremento en la dispersión del cobre sobre los catalizadores dopados con Nd o La, mientras que ésta disminuía al dopar con Y o Sm; esta misma tendencia se apreciaba en el número de vacantes de oxígeno del soporte de ceria y, consiguientemente en la reducibilidad de los sistemas observada mediante experimentos TPR.

La actividad WGS es también superior en los sistemas dopados con Nd o La e inferior en los dopados con Y o Sm, y se correlaciona con la cantidad de vacantes de los sistemas estudiados.

Ya en 2010, Rodriguez y col. estudiaron catalizadores donde se depositaba cerio en un sustrato de titanio, y posteriormente se depositaba un metal, Pt, Au o Cu ⁽²⁵⁰⁾. En trabajos anteriores habían comprobado cómo al depositar ceria sobre el sustrato de titania se favorecía, a bajas coberturas de ceria, la formación de partículas de CeO₂ con coordinaciones no típicas, lo que provocaba una

variación en la estabilidad relativa de las especies $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, y al aumentar la cantidad de ceria depositada comenzaban a aparecer estructuras típicas de CeO_2 ⁽²⁵¹⁾; estas especies observadas a bajas coberturas de ceria aumentaban de manera muy considerable su reactividad química, en particular facilitándose en gran medida la disociación del agua ⁽²⁵²⁾.

Este sustrato de ceria soportada sobre titanía favorece una muy buena dispersión de los metales depositados en las terrazas de CeO_x , observándose un gran aumento de la actividad catalítica para la reacción de desplazamiento del gas de agua con todos los metales depositados.

Por su parte, Lin *et al.* estudiaron catalizadores con diferentes proporciones de cobre y níquel (con un total de un 20% en peso) impregnados sobre un soporte de ceria dopada con lantano para la reacción WGS de baja temperatura ⁽²⁵³⁾. Observaron como la impregnación del catalizador reduce en todos los casos el área superficial del soporte, especialmente cuando se impregna cobre, de forma prácticamente independiente a la proporción Cu/Ni. En los análisis XRD observaron la presencia de especies CuO y NiO en los catalizadores frescos, y de Cu^0 y Ni^0 en los catalizadores reducidos, formándose aleaciones Cu-Ni en los catalizadores donde se impregnan ambos metales, pero formándose dos fases diferenciadas, una enriquecida en Ni y otra en Cu.

La reducibilidad de las especies metálicas aumentaba al combinarse cobre y níquel respecto a la presencia de cada uno de los metales por separado. La presencia de cobre favorecía la reducción del soporte de ceria, proceso que no se observa cuando se impregna únicamente níquel.

En cuanto a la actividad de estos catalizadores, la conversión de CO se aumenta considerablemente al disminuir la proporción de cobre respecto a níquel, pero esto se debe a la presencia de la reacción de metanación, lo que hace disminuir en gran medida la selectividad de la reacción, que es de un 100% cuando únicamente se impregna cobre.

Gawade *et al.* estudiaron el efecto de la morfología de las partículas de cerio empleadas como soporte para la impregnación de cobre en la actividad de estos catalizadores para la reacción WGS ⁽²⁵⁴⁾.

Se sintetizó CeO_2 mediante dos métodos diferentes: Una síntesis hidrotérmica, que produce ceria en forma de nanovarillas en las que expone preferentemente su los planos (110) y (100), y un método clásico de precipitación mediante el que se obtienen nanopartículas típicas de ceria que exponen preferentemente la cara más estable (111).

La actividad para la reacción WGS fue muy superior para las nanopartículas de ceria respecto a las nanovarillas, lo que se asocia a la mayor capacidad de las primeras para estabilizar cobre altamente disperso y fácilmente reducible.

Por su parte, Yu *et al.* realizaron un estudio del efecto de la adición de un segundo metal a catalizadores de oro soportado sobre ceria para la reacción WGS, ensayando Cu, Pt, Ni, Ag y Pd ⁽²⁵⁵⁾, encontrando que únicamente Ni y, especialmente, Pt, conseguían aumentar la actividad del catalizador inicial; el resto de metales, incluido el cobre, provocaban una disminución de la actividad WGS.

En 2011, en base a un trabajo previo en el que se analizaron diferentes espinelas de hierro para la reacción WGS de alta temperatura, en el que observaron que los mejores resultados se obtenían con catalizadores en los que se introducía Ce o Cr ⁽¹⁹⁵⁾, Reddy *et al.* estudiaron la actividad de catalizadores compuestos por Fe:M:Cu (M = Cr o Ce) con una relación atómica 10:1:0.25 preparados por coprecipitación ⁽²⁵⁶⁾.

Observaron cómo la presencia de cobre promovía la actividad WGS a relativamente baja temperatura, por debajo de 500 °C, y la mantiene a temperaturas superiores en el caso del catalizador Fe/Cr; sin embargo, para el catalizador Fe/Ce la presencia de cobre inhibe la actividad, lo que atribuyen a que en este catalizador se favorece la reducción de Fe₃O₄ a FeO, siendo estas últimas especies las responsables de la baja actividad.

Yang *et al.* realizaron un análisis teórico empleando cálculos DFT de la disociación del agua sobre sistemas compuestos por nanopartículas de cobre, empleando estructuras de entre 1 y 4 átomos, depositadas sobre un soporte de CeO₂ ^(257, 258). Obtuvieron, de acuerdo a resultados anteriores ⁽²³⁴⁾, que la energía necesaria para que se produjese la disociación del agua en la interfase de estos sistemas era muy inferior a la requerida para sistemas no soportados de cobre.

Por su parte, Li *et al.* continuaron sus investigaciones sobre sistemas de cobre-ceria para la reacción WGS estudiando la influencia del agente precipitante empleado para obtener un soporte de CeO₂, en el que posteriormente se soportaría, mediante deposición-precipitación, un 20% en peso de cobre ⁽²⁵⁹⁾.

El empleo de los diferentes agentes precipitantes, NH₃·H₂O (NH), (NH₄)₂CO₃ (NC) y K₂CO₃ (KC), conducía a diferentes tamaños de cristal de CeO₂ (NH > NC > KC), obteniéndose una mejor dispersión del cobre cuanto menor era este tamaño. Sin embargo, el efecto más destacado del empleo de uno u otro agente precipitante se refiere a la elevada presencia de carbonatos en los catalizadores finales, que no pueden eliminarse tras calcinación a 650 °C, cuando se emplea NC y especialmente KC, apareciendo en mucha menor medida al emplear NH.

Estos carbonatos provocan una reducción de la interacción entre cobre y ceria, lo que disminuye la reducibilidad de estas especies, esto tiene un efecto directo sobre la actividad de los catalizadores

obteniendo, por tanto, el catalizador en el que se ha empleado NH como agente precipitante la mejor actividad para la reacción WGS.

García-García *et al.* desarrollaron un microrreactor de membrana para la reacción WGS y la separación simultánea de H₂ para poder conseguir así un hidrógeno de alta pureza, empleando membranas de Pd/Ag y catalizadores de Cu/Ce preparados mediante sol-gel, con una carga de cobre de entre 5% y 40% ⁽²⁶⁰⁾.

Ensayando los catalizadores de Cu/Ce primeramente en un reactor clásico de lecho fijo, los catalizadores con cargas de 10% y 20% en cobre fueron los que obtuvieron mejores resultados, lo que se relacionaba con la mayor dispersión de cobre y reducibilidad de los sistemas cuando se empleaban estas concentraciones.

Los resultados de todos los catalizadores en el lecho fijo eran, en cualquier caso, no especialmente buenos, alcanzando conversiones de CO de en torno al 50% a los 400 °C; sin embargo, los resultados mejoraron de forma muy importante al emplear el reactor de membrana.

Por su parte, Song y col., tras haber comprobado cómo la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno en la mezcla de reacción WGS aumentaba la conversión de CO obtenida sobre catalizadores Pd-Cu/CeO₂ ^(223, 228, 229), continuaron investigando la reacción OWGS sobre diferentes catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CeO₂, centrándose en observar el efecto de la adición de oxígeno sobre la producción global de H₂ ⁽²⁶¹⁾. Se estudiaron catalizadores de Pd, Pt, Cu, Pd-Cu y Pt-Cu soportados sobre CeO₂, observándose en todos ellos, excepto en el catalizador de Pd/CeO₂ debido a su elevada actividad en la oxidación de H₂, un aumento neto en la producción de hidrógeno en presencia de O₂, especialmente entre 200 y 300 °C, dónde los valores de conversión de CO obtenidos se encuentran más alejados del equilibrio termodinámico, lo que indicaría un aumento real en la actividad de la reacción WGS que incluso compensaría el H₂ perdido a causa de las reacciones de oxidación producidas.

Se propuso que el mecanismo de la promoción de la reacción WGS mediante O₂ consistiría en la oxidación parcial del CO quimisorbido en las superficies metálicas, lo que conduciría a la generación de una mayor cantidad de sitios libres para la adsorción y disociación del agua ⁽²⁶¹⁾.

En un trabajo posterior, este mismo grupo de investigación extendió sus estudios sobre la reacción OWGS abarcando un gran número de catalizadores monometálicos (Pd, Pt, Rh, Ir, Cu, Co, Fe, Mn) y bi o trimetálicos, todos ellos conteniendo cobre (Pd-Cu, Pt-Cu, Rh-Cu, Ir-Cu, Pd-Ir-Cu, Pt-Pd-Cu), soportados sobre CeO₂ ⁽²⁶²⁾. Observaron que, aunque en todos ellos la presencia de oxígeno conducía a mayores conversiones de CO, sólo en unos pocos se conseguía aumentar la producción neta de H₂, siendo el catalizador que mejor resultado obtiene en este sentido el que

combina Pd y Cu. Los buenos resultados del catalizador Pd-Cu/CeO₂ se asociaron a la formación de una aleación entre los dos componentes metálicos, en base a resultados EXAFS, que aumentaba de forma importante la reducibilidad del sistema, tal y como se había reportado previamente ^(228, 229).

Paralelamente, Ayastuy y col. analizaron el comportamiento de catalizadores de Au, Cu o Au-Cu soportado sobre ceria y preparados mediante impregnación para las reacciones CO-PROX, WGS y OWGS ⁽²⁶³⁾. Sólo se obtuvieron buenos resultados con el catalizador Cu/CeO₂, debido probablemente al elevado tamaño de partícula de Au obtenido mediante este método de preparación.

En cuanto a la reacción OWGS, se observó en todos los casos un aumento de la conversión de CO al aumentar la concentración de O₂ introducida en la mezcla de reacción WGS a 220 °C, pero no se apreció en ningún caso un aumento de la producción de H₂, e incluso para los catalizadores que contenían Au se producía un consumo neto de hidrógeno.

En un trabajo posterior se estudió la introducción de Au en este tipo de sistemas mediante deposición-precipitación ⁽²⁶⁴⁾, consiguiendo mejorar mucho la actividad WGS y OWGS respecto a los resultados obtenidos mediante el método de impregnación anteriormente empleado ⁽²⁶³⁾ debido principalmente a la mayor dispersión de Au así obtenida. Se observó, además, un aumento en la producción de H₂ neto en presencia de oxígeno para el catalizador Au-Cu/CeO₂ en un rango de temperaturas de entre 210 y 350 °C.

Ya en 2012, Ayastuy *et al.* estudiaron el efecto de la adición de Co o Mo a catalizadores Cu/CeO₂ preparados por impregnación para las reacciones de CO-PROX y WGS ⁽¹⁷⁷⁾.

Observaron cómo la adición de Mo modifica sustancialmente la estructura y propiedades texturales de la ceria debido a un alto grado de incorporación de este metal a la estructura CeO₂, favoreciendo la sinterización del catalizador durante la calcinación, lo que supone un acusado descenso en la actividad del mismo.

La adición de Co, sin embargo, aumenta de manera considerable la selectividad del catalizador Cu/CeO₂, en buena correlación con los resultados TPR bajo CO y H₂, pero no afecta significativamente a la conversión de CO para CO-PROX o WGS, por lo que sugiere que las especies activas de cobre para estas reacciones deben ser diferentes: especies de cobre dispersas con un elevado grado de interacción con la ceria (CO-PROX), y pequeños clusters de cobre estabilizados sobre las vacantes de oxígeno del soporte (WGS.)

Por su parte, Flytzani-Stephanopoulos y col. realizaron un amplio estudio en el que pretendían caracterizar rigurosamente las diferentes especies de cobre presentes en distintos catalizadores

Cu/Ce preparados mediante varios métodos de síntesis, correlacionando las mismas con la actividad para la reacción WGS ⁽²⁶⁵⁾.

Así, prepararon catalizadores Cu-Ce por coprecipitación, dando lugar a nanopartículas esféricas, y también soportes de ceria mediante síntesis hidrotermal, dando lugar a nanocubos y nanovarillas de cerio, sobre las que posteriormente añadieron el cobre mediante deposición-precipitación. Se consideraron cargas de cobre de entre 1,5% y 20%.

Los catalizadores preparados por coprecipitación son capaces de dispersar una cantidad mucho mayor de cobre que los preparados por síntesis hidrotermal, produciéndose, además, cierto grado de incorporación del cobre a la estructura de la ceria, lo que supone un porcentaje bastante importante cuando se consideran bajas cargas de cobre. El cobre se dispersa aún peor en el caso de los nanocubos que en las nanovarillas, formándose una gran cantidad de partículas grandes de CuO.

En base a los resultados de experimentos de reducción a temperatura programada llevados a cabo sobre los diferentes catalizadores preparados, así como sobre estos catalizadores tras lavado NaCN, capaz de eliminar el cobre con un escaso grado de interacción con el soporte, se identifica la presencia de las siguientes especies de cobre en los catalizadores estudiados:

- A. Especies CuO_x altamente dispersas interaccionando débilmente con el soporte.
- B. Clusters pequeños de cobre estabilizados en vacantes de ceria.
- C. Cu incorporado a la red de ceria.
- D. Partículas grandes de CuO con poca interacción con el soporte.

Se propone como fase activa para la reacción WGS los pequeños clusters de cobre estabilizados por vacantes de ceria, al relacionar el área de este pico en los experimentos TPR con la actividad de los diferentes catalizadores. Se sugiere, además, que esta fase activa no debe ser mayoritaria y, por tanto, la atribución de las especies Cu⁰ como la fase activa mediante técnicas XANES o XRD no es concluyente y, de hecho, la elevada interacción con el soporte estabilizaría en cierta medida especies de cobre parcialmente oxidado.

Concluyen finalmente que la morfología de la ceria es importante en cuanto a que influye en la generación de vacantes, que es donde se formarían las especies activas de cobre para la reacción WGS.

Shinde *et al.* estudiaron catalizadores de Cu-Ni o Cu-Fe soportados sobre ceria, preparados mediante un método sonoquímico ⁽²⁶⁶⁾. Observaron un aumento de la actividad WGS al introducir

un segundo metal, lo que asociaban al incremento producido en la reducibilidad de la ceria, especialmente en el caso de la adición de níquel.

Proponen, en base a estudios cinéticos, que el la reacción transcurriría mediante un mecanismo redox, ya que se esperaría, de acuerdo con la estabilidad térmica de las posibles especies intermedias, como los formiatos, apreciar un máximo en las constantes cinéticas obtenidas, y sin embargo se observa un continuo incremento de éstos parámetros con la temperatura.

Por su parte, Jiang *et al.* realizaron un análisis de la adición de Zr a catalizadores Cu/CeO₂ preparados por coprecipitación y calcinados a 600 °C para la reacción HT-WGS ⁽²⁶⁷⁾. Se observó un notable incremento de la actividad catalítica y estabilidad tras la adición de CO, optimizándose los resultados para una proporción Ce/Zr de 3/2, debido a la formación de una solución sólida Ce-Zr, que provoca un incremento en el área superficial del catalizador, mejorando la estructura porosa del mismo y la dispersión del cobre, así como un incremento de la reducibilidad del catalizador y una mayor resistencia a la sinterización.

Ya en 2013, Kubacka *et al.* analizaron el efecto de la adición de W a una matriz de Cu-Ce preparada por coprecipitación mediante el empleo de microemulsiones inversas para la reacción WGS ⁽²⁶⁸⁾.

La introducción de W conseguía mejorar considerablemente la actividad y estabilidad conseguida con un catalizador Cu/CeO₂, de forma más notable cuanto mayor era la cantidad introducida hasta un 20%; sin embargo, la actividad de un catalizador de W y ceria era prácticamente nula.

Se observa, mediante experimentos XRD y XANES in-situ, la reducción simultánea del cobre y la ceria bajo mezcla WGS a una temperatura de 200 °C. Además, se comprueba la capacidad de la ceria para reducirse en cierto grado bajo CO y reoxidarse mediante H₂O, en ausencia o presencia de CO, mientras que el cobre permanece en todo momento como cobre metálico. En cuanto al W, se observa mediante EXAFS como en todo caso se encuentra como W⁶⁺, aunque con diferencias importantes respecto a una referencia de WO₃, probablemente encontrándose integrado en la red de ceria, en la que introduce un alto grado de distorsión.

4.- OBJETIVO GENERAL Y MOTIVACIÓN DE LA MEMORIA

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo del presente capítulo, en la actualidad está cobrando un gran interés el desarrollo de sistemas de generación de energía más eficientes y menos contaminantes, como son las pilas de combustible. Entre ellas, las pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC), que utilizan hidrógeno como combustible, son las que se encuentran en un nivel de desarrollo más avanzado y las más interesantes para su aplicación en sistemas móviles, de especial relevancia en el sector transporte ⁽¹⁵⁾.

Sin embargo, antes de que estos sistemas puedan implantarse de forma generalizada, es necesario resolver diversos problemas relacionados tanto con el propio funcionamiento de las pilas como derivados del uso de hidrógeno como combustible ⁽²²⁾.

En lo relativo al hidrógeno, su obtención a partir de agua mediante fuentes renovables, lo que constituiría el escenario ideal, es a día de hoy muy costosa ⁽⁶⁾ y, por tanto, la gran mayoría del hidrógeno se obtiene a través de reformado de hidrocarburos ⁽²⁶⁾, lo que conlleva que se requiera de una serie de etapas de purificación (principalmente para eliminar el monóxido de carbono) para poder emplear ese hidrógeno en pilas de combustible, siendo dos de los pasos más relevantes de este proceso: la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) y la oxidación preferencial de monóxido de carbono (CO-PROX).

Como se ha podido constatar en base al repaso bibliográfico realizado, los sistemas que combinan cobre y cerio han sido ampliamente estudiados para ambas reacciones obteniéndose, de forma general, buenos resultados.

Los catalizadores Cu-CeO₂ presentan una elevada actividad para la oxidación de CO, así como una buena selectividad frente a la oxidación de H₂, y también muestran una elevada actividad a bajas temperaturas para la reacción WGS y una buena resistencia a altas temperaturas ^(54, 121, 130, 222, 234).

Este tipo de catalizadores, además, son muy interesantes desde un punto de vista económico frente a otras formulaciones basadas en el empleo de metales nobles. Por otro lado, los catalizadores Cu-CeO₂ son, por lo general, sistemas aptos para su empleo en aplicaciones móviles debido a que no precisan procedimientos especiales de activación y resisten razonablemente bien que se les someta a ciclos de encendido/apagado, así como a exposiciones accidentales a la atmósfera o a condensación de agua.

El trabajo de numerosos grupos de investigación sobre los catalizadores Cu-CeO₂, y la gran cantidad de trabajos científicos publicados a este respecto, ha servido para establecer ciertos aspectos en los que parece existir un consenso general, como el hecho de asociar las buenas

propiedades de este tipo de catalizadores a la fuerte interacción sinérgica entre cobre y cerio, que generalmente se traduce en una mejor reducibilidad del sistema, obteniéndose así los mejores resultados cuando se consigue una buena dispersión del cobre sobre la ceria ^(90, 123, 140, 233, 240).

Sin embargo, quedan aún muchos asuntos que siguen siendo objeto de debate. Por ejemplo, en cuanto a la identificación de los sitios más activos para las reacciones de oxidación de CO y H₂ en el proceso CO-PROX, se ha propuesto tanto un cierto grado de separación de los mismos ^(67, 141), como una competencia directa entre ambas moléculas para ocupar los mismos sitios en el catalizador ^(158, 173).

Por otro lado, en la reacción WGS, uno de los puntos en los que se ha generado un mayor debate se relaciona con el mecanismo mediante el que sucede la citada reacción, habiéndose propuesto principalmente un mecanismo redox, similar al que ocurriría en la oxidación de CO mediante oxígeno, siendo en este caso el agua el agente oxidante ⁽⁴⁹⁾, como un mecanismo asociativo basado en la formación y descomposición de determinadas especies intermedias, entre las que se ha señalado principalmente a los formiatos ⁽²³⁰⁾.

Además, recientemente ha cobrado interés el estudio de la combinación de las reacciones de oxidación de CO y WGS en una única etapa, en la denominada reacción WGS asistida por oxígeno, proceso en el que aún no se conoce cuál es el papel exacto que juega el oxígeno, pues se ha reportado cierto papel promotor de éste para la reacción WGS ⁽²⁶¹⁾.

En este contexto, trabajos recientes del grupo de investigación en el que se encuadra la presente Tesis Doctoral sobre catalizadores de óxido de cobre soportado sobre ceria para el proceso CO-PROX sugieren una posible separación entre los sitios más activos para las reacciones de oxidación de CO e hidrógeno, asociándose los primeros a sitios en la interfase entre cobre-cerio y los segundos a las propias partículas cobre una vez se ha producido su reducción a cobre metálico ⁽⁶⁷⁾. Este hecho nos llevó a desarrollar catalizadores CeO₂/CuO inversos, donde es el óxido de cerio el que se soporta sobre partículas de óxido de cobre, con lo que se pretende maximizar el rendimiento para la reacción CO-PROX tratando de desplazar el inicio de la oxidación de hidrógeno a mayor temperatura al disminuirse la reducibilidad de las partículas de cobre (debido a su mayor tamaño) a la vez que se intenta mantener la actividad en la oxidación de CO, relacionada con los sitios interfaciales cobre-cerio.

Finalmente, las buenas propiedades que parecen presentar estas estructuras inversas para la reacción de desplazamiento del gas de agua ⁽⁵²⁾, nos llevaron a explorar también el uso de estos mismos catalizadores para la citada reacción WGS.

En los cuatro últimos años, y en el contexto de la presente Tesis Doctoral, nuestro grupo de investigación ha contribuido al mejor entendimiento de este tipo de sistemas para su aplicación en ambos procesos, lo que ha dado lugar a la publicación de diversos artículos científicos que no han sido incluidas en el repaso bibliográfico realizado en los apartados anteriores.

Con todo ello, el objetivo general de la presente memoria de tesis se puede resumir en la optimización y estudio de catalizadores basados en configuraciones inversas CeO_2/CuO para los procesos de eliminación de CO (WGS y CO-PROX) enfocados a la purificación de H_2 procedente del reformado de hidrocarburos, que permitan el uso del correspondiente efluente rico en hidrógeno en pilas de combustible poliméricas.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- U.S. Department of Energy - Energy Information Administration. International Energy Outlook 2011 (<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/>).
- 2.- U.S. Department of Commerce - National Oceanic and Atmospheric Administration. Observatorio de Mauna Loa, Hawaii (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>).
- 3.- Panel Intergubernamental del cambio climático. 4º Informe de resultados 2007 (http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf).
- 4.- Organization of Petroleum Exporting Countries. Annual Statistical Bulletin 2012 (<http://www.opec.org/>).
- 5.- H. Huo, Y. Wu, M. Wang. *Atmos. Environ.* 43 (2009) 1796.
- 6.- A. T-Raissi, D.L Block. *IEEE Power Energy M.* 2 (2004) 43.
- 7.- Committee on Alternatives and Strategies for Future Hydrogen Production and Use - National Research Council & National Academy of Engineering. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. National Academy Press. 2004.
- 8.- J.I. Linares, L.E. Herranz, B.Y. Moratilla. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011) 10027.
- 9.- U. Bossel. The birth of the Fuel Cell. European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf. 2000.
- 10.- W. R. Grove. *Phil. Mag. Ser.* 314 (1839) 127.
- 11.- J.M. Grimwood, B.C. Hacker, P.J. Vorzimmer. *Project Gemini: Technology and Operations: A Chronology*. NASA Special Publication. 1963.
- 12.- L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimmings. *Fuel Cells.* 1 (2001) 5.
- 13.- S. McIntosh, R.J. Gorte. *Chem. Rev.* 104 (2004) 4845.
- 14.- A. Bauen, D. Hart. *J. Power Sources.* 86 (2000) 482.
- 15.- R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons. 2006.
- 16.- J. N. Armor. *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 159.
- 17.- P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. (5th Ed). Oxford University Press. 1994.
- 18.- B.C.H. Steele, A. Heinzl. *Nature.* 414 (2001) 345.
- 19.- A.J. Appleby, F.R. Foulkes. *Fuel Cell Handbook*. Krieger Publishing Company. 2004.
- 20.- A. F. Ghenciu. *Curr. Opin. Solid St. M.* 6 (2002) 389.
- 21.- Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Today.* 93-95 (2004) 241.
- 22.- B. Sørensen. *Hydrogen and Fuel Cells*. Elsevier Academic Press. 2005.
- 23.- R.L. Busby. *Hydrogen and Fuel Cells: A Comprehensive Guide*. PennWell. 2005.
- 24.- Asociación Española del Hidrógeno (<http://aeh2.org>).
- 25.- Hydrogen Safety Best Practices (<http://h2bestpractices.org/h2properties/>).
- 26.- B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen. *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 809.
- 27.- J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov. *Adv. Catal.* 47 (2002) 65.

- 28.- K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen. *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 379.
- 29.- X.E. Verykios. *Int. J. Hydrogen Energ.* 28 (2003) 1045.
- 30.- A.P.E. York, T. Xiao, M.L.H. Green. *Top. Catal.* 22 (2003) 345.
- 31.- M.M.V.M. Souza, M. Schmal. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 19.
- 32.- C. Courson, L. Udrón, D. Swierczyński, C. Petit, A. Kiennemann. *Catal. Today.* 76 (2002) 75.
- 33.- D.J. Suh, Ch. Kwak, J.-H. Kim, S.M. Kwon, T.-J. Park. *J. Power Sources.* 142 (2005) 70.
- 34.- Ch. Song. *Catal. Today.* 77 (2002) 17.
- 35.- R.J. Farrauto, C.H. Bartholomew. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes.* Blackie Academic & Professional. 1997.
- 36.- Ch. Ratnasamy, J.P. Wagner. *Cataly. Rev.* 51 (2009) 325.
- 37.- T. Popa, G. Xu, T.F. Barton, M.D. Argyle. *Appl. Catal. A: Gen.* 379 (2010) 15.
- 38.- R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 1.
- 39.- J. M. Zalc, V. Sokolovskii, D. G. Löffler. *J. Catal.* 206 (2002) 169.
- 40.- L.F. Brown. *Int. J. Hydrogen Energ.* 26 (2001) 381.
- 41.- A.K. Avcı, Z.İ. Önsan, D.L. Trimm. *Appl. Catal. A: Gen.* 216 (2001) 243.
- 42.- J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley. *Int. J. Hydrogen Energ.* 21 (1996) 673.
- 43.- B. Elvers. *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation.* Wiley-VCH. 2008.
- 44.- L. Zhou. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 9 (2005) 395.
- 45.- J. Godat, F. Marechal. *J. Power Sources.* 118 (2003) 411.
- 46.- E.S. Bickford, S. Velu, Ch. Song. *Catal. Today.* 99 (2005) 347.
- 47.- Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Science.* 301 (2003) 935.
- 48.- S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner. *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- 49.- X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 428.
- 50.- X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *Top. Catal.* 49 (2008) 81.
- 51.- H. Kušar, S. Hočevar, J. Levec. *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 194.
- 52.- J.A. Rodríguez, J. Graciani, J. Evans, J.B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J. Fernández-Sanz, J. Hrbek. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8047.
- 53.- L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungria, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3580.
- 54.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hočevar, H.K. Matralis. *Catal. Today* 75 (2002) 157.

-
- 55.- Marco J. Castaldi. *Removal of Trace Contaminants from Fuel Processing Reformat: Preferential Oxidation (Prox)*. En: *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. Wiley-AIChE. 2010.
- 56.- E.H. Majlan, W.R.W. Daud, S.E. Iyuke, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, A.W. Mohammad, M.S. Takriff, N. Bahaman. *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 2771.
- 57.- O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- 58.- M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm. *J. Catal.* 171 (1997) 93.
- 59.- E.-Y. Ko, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, S. Kim. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 734.
- 60.- S. Kandoi, A.A. Gokhale, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis. *Catal. Lett.* 93 (2004) 93.
- 61.- F. Boccuzzi, A. Chiorino. *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 5414.
- 62.- W. Deng, J. De Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 126.
- 63.- H. Wang, H. Zhu, Z. Qin, F. Liang, G. Wang, J. Wang. *J. Catal.* 264 (2009) 154.
- 64.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hočevar. *Catal. Lett.* 73 (2001) 1.
- 65.- H. Zou, X. Dong, W. Lin. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2893.
- 66.- F. Mariño, B. Schönbrod, M. Moreno, M. Jobbágy, G. Baronetti, M. Laborde. *Catal. Today.* 133–135 (2008) 735.
- 67.- D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064.
- 68.- J. Tauster, S.C. Fung, R.T. K. Baker, J.A. Horsley. *Science.* 211 (1981) 1121.
- 69.- R. Burch, A.R. Flambard. *J. Catal.* 78 (1982) 389.
- 70.- Y. Madier, C. Descorme, A. M. Le Govic, D. Duprez. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10999.
- 71.- E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi. *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11110.
- 72.- A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- 73.- A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti. *Catal. Today.* 50 (1999) 353.
- 74.- T. Jin, T. Okuhara, G.J. Mains, J.M. White. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3310.
- 75.- G.S. Zafiris, R.J. Gorte. *J. Catal.* 143 (1993) 86.
- 76.- T.-J. Huang, T.-C. Yu, S.-H. Chang. *Appl. Catal.* 52 (1989) 157.
- 77.- T.-J. Huang, T.-C. Yu. *Appl. Catal.* 71 (1991) 275.
- 78.- W.P. Dow, T.-J. Huang. *J. Catal.* 147 (1994) 322.
- 79.- M. Krämer, T. Schmidt, K. Stöwe, W.F. Maier. *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 257.
- 80.- W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 167.
- 81.- A. Tschöpe, J.Y. Ying, K. Amonlirdviman, M. L. Trudeau. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 351 (1994) 251.
- 82.- W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4871.
- 83.- W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153 (1995) 304.

- 84.- W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153 (1995) 317.
- 85.- J.Y. Ying, A. Tschöpe, D. Levin. *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 237.
- 86.- A. Tschöpe, J.Y. Ying. *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 1005.
- 87.- A. Tschöpe, J.Y. Ying, Y.-M. Chiang. *Mater. Sci. Eng.* A204 (1995) 267.
- 88.- A. Tschöpe, W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J.Y. Ying. *J. Catal.* 157 (1995) 42.
- 89.- W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 283.
- 90.- M.F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng. *Appl. Catal. A: Gen.* 162 (1997) 121.
- 91.- A. Martínez-Arias, R. Cataluña, J.C. Conesa, J. Soria. *J. Phys. Chem B.* 102 (1998) 809.
- 92.- Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. A: Gen.* 171 (1998) 13.
- 93.- P.-O. Larsson, A. Andersson. *J. Catal.* 179 (1998) 72.
- 94.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa. *J. Catal.* 182 (1999) 367.
- 95.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195 (2000) 207.
- 96.- P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb. *Chem. Mater.* 12 (2000) 3715.
- 97.- J.B. Wang, W.-H. Shih, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 191.
- 98.- M.L. Brown, A.W. Green, G.C. Cohn, H.C. Andersen. *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 841.
- 99.- S.H. Oh, R.M. Sinkevitch. *J. Catal.* 142 (1993) 254.
- 100.- M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi, M. Suzuki. *Chem. Lett.* 24 (1995) 21.
- 101.- R.M. Torres Sánchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta. *J. Catal.* 168 (1997) 125.
- 102.- M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm. *J. Catal.* 82 (1999) 430.
- 103.- Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi. *Int. J. Hydrogen Energ.* 24 (1999) 355.
- 104.- J.B. Wang, D.-H. Tsai, T.-J. Huang. *J. Catal.* 208 (2002) 370.
- 105.- D.-H. Tsai, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 223 (2002) 1.
- 106.- J.B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 107.
- 107.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 155.
- 108.- D.H. Kim, J.E. Cha. *Catal. Lett.* 86 (2003) 107.
- 109.- G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec. *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- 110.- G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec. *J. Catal.* 222 (2004) 87.
- 111.- G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec. *Top. Catal.* 30-31 (2004) 445.
- 112.- P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti. *J. Catal.* 221 (2004) 445.
- 113.- J.-W. Park, J.-H. Jeong, W.-L. Yoon, H. Jung, H.-T. Lee. *Appl. Catal. A: Gen.* 1274 (2004) 25.
- 114.- C.R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee. *Catal Today.* 93-95 (2004) 183.
- 115.- A. Martínez-Arias, A. B. Hungria, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17983.

-
- 116.- A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera. *J. Power Sources*. 151 (2005) 32.
- 117.- M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Kaspar. *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 192.
- 118.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis. *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 87.
- 119.- G. Marbán, A.B. Fuertes. *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 43.
- 120.- F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez. *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 175.
- 121.- G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev, T. Ioannides. *Chem. Eng. J.* 124 (2006) 41.
- 122.- A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, G. Munuera, D. Gamarra. *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 207.
- 123.- T. Caputo, R. Pirone, G. Russo. *Kinet. Catal.* 47 (2006) 779.
- 124.- Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, H.-C. Chen. *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006) 427.
- 125.- Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, C.-W. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 168.
- 126.- Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, W.-C. Chang, C.-T. Huang. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 4550.
- 127.- Y.-Z. Chen, B.-J. Liaw, J.-M. Wang, C.-T. Huang. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 2389.
- 128.- M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti, M. Laborde. *Chem. Mater.* 18 (2006) 1945.
- 129.- Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 103.
- 130.- E.-Y. Ko, E.D. Park, K.W. Seo, H.C. Lee, D. Lee b, S. Kim. *Catal. Today*. 116 (2006) 377.
- 131.- T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6793.
- 132.- E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 149.
- 133.- A.A. Firsova, A.N. Il'ichev, T.I. Khomenko, L.V. Gorobinskii, Y.V. Maksimov, I.P. Suzdalev, V.N. Korchak. *Kinet. Catal.* 48 (2007) 282.
- 134.- K. Sirichaiprasert, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 32 (2007) 915.
- 135.- A.A. Firsova, T.I. Khomenko, A.N. Il'ichev, V.N. Korchak. *Kinet. Catal.* 49 (2008) 682.
- 136.- C.R. Jung, A. Kundu, S.W. Nam, H.-I. Lee. *Appl. Catal. A: Gen.* 331 (2007) 112.
- 137.- M.J. Lippits, A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys. *Top. Catal.* 44 (2007) 159.
- 138.- Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007) 137.
- 139.- D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources*. 169 (2007) 110.
- 140.- D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 11026.
- 141.- H.C. Lee, D.H. Kim. *Catal. Today*. 132 (2008) 109.
- 142.- M. Moreno, G.T. Baronetti, M.A. Laborde, F. Mariño. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 3538.
- 143.- Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 125.

-
- 144.- Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 283.
- 145.- F Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 1345.
- 146.- T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 42.
- 147.- A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, G. Díaz. *Catal. Today.* 133-135 (2008) 743.
- 148.- C.R. Jung, A. Kundu, S.W. Nam, H.-I. Lee. *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 426.
- 149.- N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, M. Schmal. *J. Power Sources.* 179 (2008) 329.
- 150.- G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Ioannides. *Catal. Commun.* 9 (2008) 1656.
- 151.- I. López, T. Valdés-Solís, G. Marbán. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 197.
- 152.- S.H. Zeng, Y. Liu. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4879.
- 153.- P.V. Snytnikov, M.M. Popova, Y. Men, E.V. Rebrov, G. Kolb, V. Hessel, J.C. Schouten, V.A. Sobyenin. *Appl. Catal. A: Gen.* 350 (2008) 53.
- 154.- K.-Y. Kim, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, H.-I. Lee. *Catal. Today.* 131 (2008) 431.
- 155.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, C. Belver. *Top. Catal.* 52 (2009) 1425.
- 156.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay. *Catal. Today.* 143 (2009) 211.
- 157.- D. Gamarra, A. Martínez-Arias. *J. Catal.* 263 (2009) 189.
- 158.- C.S. Polster, H. Nair, C.D. Baertsch. *J. Catal.* 266 (2009) 308.
- 159.- G. Marbán, I. López, T. Valdés-Solís. *Appl. Catal. A: Gen.* 361 (2009) 160.
- 160.- E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, M. Lenarda. *Catal. Lett.* 129 (2009) 323.
- 161.- V.P. Pakharukova, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, D.A. Zyuzin, G.R. Kosmambetova, P.E. Strizhak. *Appl. Catal. A: Gen.* 365 (2009) 159.
- 162.- J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 1232.
- 163.- D. Gamarra, M. Fernández-García, C. Belver, A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 18576.
- 164.- Z. Lendzion-Bielun, M. M. Bettahar, S. Monteverdi, D. Moszynski, U. Narkiewicz. *Catal. Lett.* 134 (2010) 196.
- 165.- Z. Lendzion-Bielun, M.M. Bettahar, S. Monteverdi. *Catal. Commun.* 11 (2010) 1137.
- 166.- A.A. Firsova, T.I. Khomenko, A.N. Il'ichev, V.N. Korchak. *Kinet. Catal.* 52 (2011) 434.
- 167.- J. Han, H.J. Kim, S. Yoon, H. Lee. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 82.
- 168.- C.G. Maciel, L.P.R. Profeti, E.M. Assaf, J.M. Assaf. *J. Power Sources.* 196 (2011) 747.
- 169.- C.G. Maciel, M.N. Belgacem, J.M. Assaf. *Catal. Lett.* 141 (2011) 316.
- 170.- J. Li, P. Zhu, R. Zhou. *J. Power Sources.* 196 (2011) 9590.
- 171.- J. Li, Y. Han, Y. Zhu, R. Zhou. *Appl. Catal. B: Environ.* 108-109 (2011) 72.

- 172.- G.R. Kosmambetova, E.M. Moroz, A.V. Gural'sky, V.P. Pakharukova, A.I. Boronin, T.S. Ivashchenko, V.I. Gritsenko, P.E. Strizhak. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2010) 1271.
- 173.- R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W.Y. Teoh, R. Amal. *J. Catal.* 277 (2011) 64.
- 174.- E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M.V. Martínez de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado. *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 627.
- 175.- E. Moretti, M. Lenarda, P. Riello, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, A. Reyes-Carmona, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón. *Appl. Catal. B: Environ.* 129 (2013) 556.
- 176.- J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 1993.
- 177.- J.L. Ayastuy, E. Fernández-Puertas, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 7385.
- 178.- J.S.L. Fonseca, H.S. Ferreira, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron. *Catal. Today.* 180 (2012) 34.
- 179.- S. Scirè, C. Crisafulli, P.M. Riccobene, G. Patanè, A. Pistone. *Appl. Catal. A: Gen.* 417-418 (2012) 66.
- 180.- C.G. Maciel, T.F. Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem, J.M. Assaf. *Fuel.* 97 (2012) 245.
- 181.- V.D. Araújo, J.D.A. Bellido, M.I.B. Bernardi, J.M. Assaf, E.M. Assaf. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 5498.
- 182.- X. Li, X.-Y. Quek, D.A.J.M. Ligthart, M. Guo, Y. Zhang, C. Li, Q. Yang, E.J.M. Hensen. *Appl. Catal. B: Environ.* 123-124 (2012) 424.
- 183.- M. Meng, Y. Liu, Z. Sun, L. Zhang, X. Wang. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 14133.
- 184.- H. Yen, Y. Seo, S. Kaliaguine, F. Kleitz. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 12032.
- 185.- K.-H. Chuang, K. Shih, C.-Y. Lu, M.-Y. Wey. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 100.
- 186.- Z. Wua, H. Zhu, Z. Qin, H. Wang, J. Ding, L. Huang, J. Wang. *Fuel.* 104 (2013) 41.
- 187.- D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias. *Appl. Catal. B: Environ.* 130-131 (2013) 224.
- 188.- L. Mond, C. Langer. *British Patent* 12608. 1888.
- 189.- C. Bosch, W. Wild. *Canadian Patent* 153374. 1914.
- 190.- A. Platon, Y. Wang. *Water-Gas Shift Technologies En: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. American Institute of Chemical Engineers. K. Liu, C. Song, V. Subramani (Ed.). John Wiley & Sons, Inc. New Jersey 2010.
- 191.- D.G. Rethwisch, J.A. Dumesic. *Appl. Catal.* 21 (1986) 97.
- 192.- G.C. Araújo, M.C. Rangel. *Catal. Today.* 62 (2000) 201.
- 193.- S. Natesakhawat, X. Wang, L. Zhang, U.S. Ozkan. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 260 (2006) 82.
- 194.- J.L. Rangel Costa, G.S. Marchetti, M.C. Rangel. *Catal. Today.* 77 (2002) 205.
- 195.- A. Khan, P. Chen, P. Boolchand, P.G. Smirnoitis. *J. Catal.* 253 (2008) 91.
- 196.- A. Andreev, V. Idakiev, D. Mihajlova, D. Shopov. *Appl. Catal.* 22 (1986) 385.
- 197.- C. Rhodes, B.P. Williams, F. King, G.J. Hutchings. *Catal. Commun.* 3 (2002) 381.

- 198.- D.L. Trimm. *Appl. Catal. A: Gen.* 296 (2005) 1.
- 199.- A.T. Larson. *U.S. Patent* 1, 797, 426. 1931.
- 200.- E.G.M. Kuijpers, R.B. Tjepkema, W.J.J. Van der Waal, C.M.A.M., Masters, S.F.G.M. Spronck, J.W. Geus. *Appl. Catal.* 25 (1986) 139.
- 201.- P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides. *J. Catal.* 225 (2004) 327.
- 202.- O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman. *Catal. Today.* 137 (2008) 29.
- 203.- D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreeva. *J. Catal.* 158 (1996) 354.
- 204.- A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari. *Catal. Commun.* 4 (2003) 215.
- 205.- D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos. *Catal. Today.* 72 (2002) 51.
- 206.- F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilievab, V. Iadakiev. *Catal. Today.* 75 (2002) 169.
- 207.- O. Goerke, P. Pfeifer, K. Schubert. *Appl. Catal. A: Gen.* 263 (2004) 11.
- 208.- T. Shido, Y. Iwasawa. *J. Catal.* 141 (1993) 71.
- 209.- P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides. *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
- 210.- A. Goguet, F. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, M.I. Petch, A.F. Ghenciu. *J. Catal.* 226 (2004) 382.
- 211.- G. Germani, Y. Schuurman. *AIChE J.* 52 (2006) 1806.
- 212.- E. Xue, M. O'Keeffe, J.R.H. Ross. *Catal. Today.* 30 (1996) 107.
- 213.- A. Basińska, T.P. Maniecki, W.K. Józwiak. *React. Kinet. Catal. Lett.* 89 (2006) 319.
- 214.- X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner. *J. Catal.* 212 (2002) 225.
- 215.- A.S. Quiney, Y. Schuurman. *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5026.
- 216.- J.B. Ko, C.M. Bae, Y.S. Jung, D.H. Kim. *Catal. Lett.* 105 (2005) 157.
- 217.- D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis. *J. Catal.* 67 (1981) 90.
- 218.- P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides. *Catal. Today.* 112 (2006) 49.
- 219.- Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 179.
- 220.- N.A. Koryabkina, A.A. Phatak, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, F.H. Ribeiro. *J. Catal.* 217 (2003) 233.
- 221.- G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis. *Appl. Catal. A: Gen.* 258 (2004) 203.
- 222.- X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 43.
- 223.- E.S. Bickford, S. Velu, C. Song. *Catal. Today.* 99 (2005) 347.
- 224.- K. Sekizawa, S. Yano, K. Eguchi, H. Arai. *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1998) 291.
- 225.- T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi. *Appl. Catal. A: Gen.* 194–195 (2000) 21.
- 226.- T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi. *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 117.
- 227.- L. Jiang, G.-C. Wang, Z.-S. Cai, Y.-M. Pan, X.-Z. Zhao. *J. Mol. Struct. - Theochem.* 710 (2004) 97.

- 228.- E.B. Fox, A.F. Lee, K. Wilson, C. Song. *Top. Catal.* 49 (2008) 89.
- 229.- E.B. Fox, S. Velu, M.H. Engelhard, Y.-H. Chin, J.T. Miller, J.Kropf, C. Song. *J. Catal.* 260 (2008) 358.
- 230.- T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva. *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 127.
- 231.- T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Catal. Commun.* 8 (2007) 101.
- 232.- A. Pintar, J. Batista, S. Hočevár. *J. Colloid Interf. Sci.* 307 (2007) 145.
- 233.- P. Kumar, R.I. Idem. *Energ. Fuels.* 21 (2007) 522.
- 234.- J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1329.
- 235.- H. Yahiro, K. Murawaki, K. Saiki, T. Yamamoto, H. Yamaura. *Catal. Today.* 126 (2007) 436.
- 236.- L. Li, Y. Zhan, Q. Zheng, Y. Zheng, X. Lin, D. Li, J. Zhu. *Catal. Lett.* 118 (2007) 91.
- 237.- D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, M.V. Abrashev. *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 127.
- 238.- Y. She, L. Li, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei. *J. Rare Earths.* 27 (2008) 411.
- 239.- F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen. *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 7.
- 240.- K. Zhi, Q. Liu, R. Zhao, R. He, L. Zhang. *J. Rare Earths.* 26 (2008) 538.
- 241.- P. Djinić, J. Batista, A. Pintar. *Appl. Catal. A: Gen.* 347 (2008) 23.
- 242.- P. Djinić, J. Levec, A. Pintar. *Catal. Today.* 138 (2008) 222.
- 243.- P.V.D.S. Gunawardana, H.C. Lee, D.H. Kim. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 34 (2009) 1336.
- 244.- S. Pradhan, A.S. Reddy, R.N. Devi, S. Chilukuri. *Catal. Today.* 141 (2009) 72.
- 245.- L. Li, Y. Zhan, Q. Zheng, Y. Zheng, C. Chen, Y. She, X. Lin, K. Wei. *Catal. Lett.* 130 (2009) 532.
- 246.- P. Djinić, J. Batista, J. Levec, A. Pintar. *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 156.
- 247.- P. Djinić, J. Batista, A. Pintar. *Catal. Today.* 147S (2009) S191.
- 248.- S. Ma, J.A. Rodriguez, J. Hrbek. *Surf. Sci.* 602 (2008) 3272.
- 249.- Y. She, Q. Zheng, L. Li, Y. Zhan, C. Chen, Y. Zheng, X. Lin. *Int. J. Hydrogen. Energ.* 34 (2009) 8929.
- 250.- J.B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, L. Barrio, P. Liu, J. Fdez. Sanz, J. Hrbek, J.A. Rodriguez. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 356.
- 251.- J.B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. Ma, P. Liu, A. Nambu, J. Fdez. Sanz, J. Hrbek, J.A. Rodriguez. *P. Natl. Acad. Sci. USA.* 106 (2009) 4978.
- 252.- J. Graciani, J.J. Plata, J. Fdez. Sanz, P. Liu, J.A. Rodriguez. *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 104703.
- 253.- J.-H. Lin, P. Biswas, V.V. Gulians, S. Misture. *Appl. Catal. A: Gen.* 387 (2010) 87.
- 254.- P. Gawade, B. Mirkelamoglu, U.S. Ozkan. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 18173.
- 255.- Q. Yu, W. Chen, Y. Li, M. Jin, Z. Suo. *Catal. Today.* 158 (2010) 324.
- 256.- G.K. Reddy, P.G. Smirniotis. *Catal. Lett.* 141(2011) 27.

- 257.- Z. Yang, L. Xie, D. Ma, G. Wang. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 6730.
- 258.- Z. Yang, Q. Wang, S. Wei. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9363.
- 259.- L. Li, L. Song, H. Wang, C. Chen, Y. She, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011) 8839.
- 260.- F.R. García-García, M.A. Rahman, I.D. González-Jiménez, K. Li. *Catal. Today.* 171 (2011) 281.
- 261.- J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song. *J. Catal.* 277 (2011) 46.
- 262.- J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song. *Appl. Catal. B: Environ.* 105 (2011) 306.
- 263.- N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Catal. Today.* 176 (2011) 63.
- 264.- N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 7005.
- 265.- R Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S.-W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Today.* 180 (2012) 68.
- 266.- V.M. Shinde, G. Madras. *Appl. Catal. B: Environ.* 123–124 (2012) 367.
- 267.- L. Jiang, H. Zhu, R. Razzaq, M. Zhu, C. Li, Z. Li. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 15914.
- 268.- A. Kubacka, R. Si, P. Michorczyk, A. Martínez-Arias, W. Xu, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, M. Fernández-García. *Appl. Catal. B: Environ.* 132– 133 (2013) 423.

CAPÍTULO II - EXPERIMENTAL

1.- SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	83
1.1.- NOMENCLATURA	85
2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	86
2.1.- ANÁLISIS QUÍMICO	86
2.2.- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂	87
2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	88
2.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	90
2.5.- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)	91
2.6.- ESPECTROSCOPIA RAMAN	94
2.7.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	95
2.8.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS)	98
2.9.- ANÁLISIS TÉRMICOS	99
2.10.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)	101
2.11.- CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC)	103
3.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	104
3.1.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES CO-PROX	104
3.2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES WGS	106
4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN CONDICIONES DE REACCIÓN	108
4.1.- ENSAYOS <i>OPERANDO</i> -DRIFTS.....	108
4.2.- ENSAYOS <i>OPERANDO</i> -XRD.....	109
4.3.- ENSAYOS <i>OPERANDO</i> -XAS.....	110
4.4.- ENSAYOS COMBINADOS XRD-XAS	110
4.5.- EXPERIMENTOS SSITKA-DRIFTS	111
5.- BIBLIOGRAFÍA	115

1.- SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Nuestro objetivo es la síntesis de catalizadores inversos en los que se depositen nanopartículas de CeO_2 sobre un soporte compuesto de partículas más grandes de CuO , u óxidos bicomponentes $(\text{CuO})_x-(\text{MO})_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$ o Sn), utilizando para ello un método basado en el empleo de microemulsiones inversas.

El término microemulsión fue utilizado por primera vez en 1959 por el químico inglés J.H. Schulman ⁽¹⁾. Generalmente, al mezclar un agua con un líquido orgánico y un surfactante, se obtiene una emulsión turbia en la que con el tiempo se acabará produciendo la separación de las fases acuosa y orgánica; Schulman observó que esta emulsión inestable podía convertirse en una mezcla ópticamente transparente y termodinámicamente estable mediante la adición de un alcohol.

Las microemulsiones son mezclas termodinámicamente estables y ópticamente claras de dos líquidos inmiscibles, como el agua y un líquido orgánico, normalmente denominado “aceite” al hablar de estos sistemas ^(2, 3). Una microemulsión, por tanto, es una mezcla heterogénea de dos líquidos inmiscibles que aparenta ser una disolución homogénea a escala macroscópica.

Las microemulsiones se forman cuando un surfactante o, más comúnmente, una mezcla de surfactantes y co-surfactantes, reducen la tensión interfacial agua/aceite a valores extremadamente bajos (del orden o inferiores a $0,001 \text{ dyn cm}^{-1}$) ⁽³⁾, lo que posibilita la creación de una fase continua del componente mayoritario de la microemulsión en la que se encuentran dispersas pequeñas micelas, cuya pared está compuesta por los surfactantes y en cuyo interior se encuentra retenido el componente minoritario de la microemulsión. El tamaño de estas micelas, usualmente entre 1-100 nm, dependerá de la relación agua/aceite utilizada así como de la cantidad y naturaleza de los surfactantes y co-surfactantes empleados ^(2, 3, 4).

Cuando el componente mayoritario es el líquido orgánico, encontrándose el agua en el interior de estas micelas y orientándose la cabeza polar de los surfactantes hacia el interior de las mismas, estas microemulsiones se denominan inversas ⁽⁴⁾.

Las microemulsiones tienen un amplio rango de aplicaciones, desde la recuperación de petróleo a la síntesis de nanopartículas ^(3, 5). Las ventajas de la utilización de este tipo de sistemas para la síntesis de catalizadores radican en el hecho de que las micelas actúan como reactores de tamaño nanoscópico y este confinamiento espacial permite un alto grado de homogeneidad y un buen control de las propiedades estructurales de los catalizadores ^(5, 6).

Uno de los procedimientos más empleados para la obtención de los sólidos precursores de los catalizadores es la preparación de dos microemulsiones de las mismas características en cuanto a

proporciones de sus componentes principales, una con una solución de las sales metálicas precursoras y la otra con una solución de una base que se emplea como agente precipitante; al realizar la mezcla de ambas microemulsiones se produce la interacción entre las micelas de ambas, produciéndose las reacciones de precipitación de los cationes metálicos ⁽⁵⁾.

Para la síntesis de los catalizadores inversos estudiados en la presente memoria, los componentes empleados en la preparación de las microemulsiones fueron n-Heptano 99% (Scharlau) como disolvente orgánico, Triton X-100 SigmaUltra (Sigma) como surfactante y 1-Hexanol 98% (Aldrich) como co-surfactante. La proporción en volumen orgánico/acuoso/surfactante/co-surfactante empleada fue 65/7,5/13,5/14.

Para la preparación de la disolución acuosa salina se utilizaron las siguientes sales: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Panreac), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich); para la solución básica se empleó hidróxido de tetrametil amonio (TMAH) 25% w/w en disolución acuosa (Alfa Aesar).

El procedimiento completo para la síntesis de los catalizadores fue el siguiente:

En primer lugar se preparan dos microemulsiones inversas, una de ellas salina conteniendo el precursor de cobre y, en su caso, el precursor del elemento dopante (Zn, Mn, Co o Sn) y la otra básica. Para ello, se mezclan primero las cantidades requeridas de disolvente orgánico, surfactante y co-surfactante y, tras una hora de agitación, se añaden las disoluciones acuosas salina y básica, respectivamente.

Tras una hora de agitación se mezclan ambas microemulsiones, manteniendo la agitación durante otras 24 horas, produciendo así la formación de, en principio, los hidróxidos metálicos correspondientes. Tras este tiempo se realiza un calentamiento suave de la microemulsión resultante en un baño de agua hasta una temperatura de 65-70 °C, momento en el que se produce la precipitación visible de un sólido que podría estar relacionado con un hidróxido u oxihidróxido de cobre o incluso el propio CuO, en base a consideraciones termodinámicas ⁽⁷⁾.

En presencia de dicho sólido, y tras detener el calentamiento, se realiza la adición de una disolución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y, tras una hora de agitación, se añade finalmente una disolución básica de TMAH para la precipitación del cerio, dejando reaccionar, del mismo modo que anteriormente, durante un periodo de 24 horas.

Tras este tiempo, se separa, mediante centrifugación, el sólido resultante y se lava con metanol (y también con agua destilada en caso de utilizar SnCl_2) para eliminar los restos procedentes de la síntesis ocluidos en el mismo. Finalmente, el sólido precursor se seca a 100 °C durante 24 horas y se

calcina para obtener el catalizador final. La temperatura y atmósfera de calcinación ha sido una de las variables estudiadas en el desarrollo de los catalizadores, pero en cualquier caso se emplea una rampa de calentamiento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para alcanzar la temperatura de calcinación seleccionada, que se mantiene durante un tiempo de dos horas.

1.1.- NOMENCLATURA

Para la nomenclatura de los diferentes catalizadores empleados, con el objetivo de no emplear fórmulas demasiado extensas, se han seguido las siguientes directrices:

Los catalizadores compuestos exclusivamente por óxidos de cobre y cerio se representan como CuXCeY , donde X e Y indican la relación atómica nominal utilizada entre estos dos elementos; así, el catalizador Cu_7Ce_3 tendrá un 70% at. de cobre y un 30% at. de cerio.

En los catalizadores en los que se ha dopado el soporte de cobre se mantiene la misma nomenclatura, sustituyendo el símbolo Cu por un paréntesis en el que se especifica el metal dopante empleado, así como la relación atómica nominal entre el cobre y dicho metal dopante; así, el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ tendrá un 90% de cobre y un 10% de zinc en el soporte, representando la suma de cobre y zinc un 60% at. en el conjunto del catalizador, mientras que el restante 40% corresponde a cerio.

En todos los casos, se consideran para la nomenclatura únicamente los cationes presentes en el catalizador, no representándose ni considerándose en ningún caso los aniones O^{2-} procedentes de los óxidos presumiblemente formados.

A no ser que se indiquen de forma explícita otras condiciones, se considerará que los catalizadores han sido calcinados en atmósfera de aire a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ como paso final en su preparación.

2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

2.1.- ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico de los catalizadores sintetizados se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) en algunos casos, y mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) en la mayoría de las ocasiones; ambas técnicas son igualmente válidas para nuestros objetivos y la elección de una u otra se realizó en función de la disponibilidad de los correspondientes equipos.

2.1.1.- Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

El análisis mediante ICP-AES es una técnica analítica que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos constituyentes de una muestra.

Cuando se suple a un átomo de suficiente energía (por ejemplo, energía térmica aportada mediante colisiones con un plasma preformado), este átomo pasa de un estado base de baja energía a un estado excitado mediante la promoción de un electrón a un orbital superior. Puesto que este estado excitado es altamente inestable, el electrón acabará volviendo a su nivel base emitiendo una radiación electromagnética en el proceso ⁽⁸⁾.

La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación, mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra ⁽⁹⁾.

Para el análisis mediante ICP-AES se utilizó un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV. Para el análisis del cobre, y el resto de metales con los que se dopó el soporte de CuO, la digestión de estos materiales en polvo se llevó a cabo en un horno microondas, empleando para la disolución una mezcla HNO₃/HCl/HF (3/2/3) y fueron medidas a $\lambda = 327,329$ nm característica del cobre, y a $\lambda = 213,857, 257,610, 228,616$ o $189,927$ nm, para el análisis de Zn, Mn, Co y Sn respectivamente en las muestras dopadas con dichos elementos. Para el caso del Ce, la digestión se realizó fundiendo las muestras con Meta-Tetraborato de litio (50/50) y se midió a $\lambda = 413,764$ nm, característica del cerio.

2.1.2.- Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

La técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total es una técnica analítica muy potente para la cuantificación de los elementos presentes en una muestra incluso a nivel de trazas ⁽¹⁰⁾.

El fundamento se basa, al igual que la técnica ICP-AES, en el análisis de la emisión de energía en forma de fotones por parte de los átomos cuando un electrón de los orbitales exteriores cae hacia un orbital más interno; sin embargo, en este caso, la excitación del átomo se produce por la incidencia de una radiación ionizante. Esta emisión secundaria de radiación se denomina fluorescencia y su energía es característica del átomo emisor.

En la técnica de TXRF se hace incidir el haz de rayos X con la muestra en un ángulo casi rasante para disminuir lo máximo posible el ruido de fondo procedente de la dispersión de los rayos X ⁽¹¹⁾.

Para el análisis mediante TXRF se utilizó un espectrómetro Seifert EXTRA-II equipado con dos líneas de rayos X, ánodos de Mo y W y un detector de Si(Li) con un área activa de 80 mm y una resolución de 157 eV a 5,9 keV (Mn K_α). Para llevar a cabo los análisis se utilizó la fuente de Mo, filtrando la radiación con una película de Mo de 50 mm. Las muestras se analizaron en el rango de 0 a 20 keV. Se usó el objetivo de 5000 cuentas en todas las mediciones, empleando como condiciones de excitación un potencial de 50 kV y una intensidad de entre 5 y 25 mA.

2.2.- ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N₂

Para un sistema gas/sólido mantenido a temperatura constante, el volumen de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas ⁽⁹⁾. Esta relación entre presión parcial del gas y volumen adsorbido puede adoptar diferentes formas (existen seis tipos diferentes de isothermas según la clasificación de la IUPAC) en función principalmente de la porosidad del sólido.

A partir del análisis de las isothermas de adsorción de N₂ se puede obtener el área superficial específica (S_{BET}) de un sólido, para lo que se emplea comúnmente el método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller ⁽¹²⁾, que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa según la Ecuación 2.1:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c - 1)}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde P es la presión de equilibrio, P₀ la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P_0 , V_m el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción.

El método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isothermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que la representación de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ frente a P/P_0 se ajuste a una línea recta.

La superficie específica de las muestras (área BET) se determinó con un equipo Micromeritics ASAP 2010 por adsorción de N₂ a 77 K tras desgasificación de las muestras a 140 °C.

2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite conocer el ordenamiento a largo alcance de la materia, es decir, sus propiedades cristalinas.

El fenómeno de difracción de rayos X fue descubierto por Max Von Laue en 1912. Poco después, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg observaron el mismo efecto e interpretaron los resultados como la interferencia de los rayos X reflejados por un cristal.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, parte de la radiación es reflejada. Si el material sobre el que inciden los rayos X tiene un orden a largo alcance y, por tanto, existen planos cristalinos con una separación determinada entre ellos, para cada uno de estos planos existirá un ángulo de incidencia de la radiación (con una determinada longitud de onda) que producirá que los haces reflejados se encuentren en fase y, por tanto, su interferencia sea constructiva y generen un haz de mayor intensidad ⁽⁹⁾.

La ley de Bragg (Ecuación 2.2) establece la relación que debe existir entre el ángulo de incidencia de una radiación y la distancia interplanar para que se produzca esta interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\theta \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde d_{hkl} representa la distancias interplanar para un determinado plano cristalino definido por los índices de Miller hkl, λ la longitud de onda de la radiación empleada, θ el ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido y n es un número entero que representa el orden de difracción.

En el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se han realizado análisis de difracción de rayos X en diferentes instalaciones y condiciones.

Se realizaron análisis de difracción de rayos X sobre los catalizadores tras su síntesis utilizando un difractómetro Seifert XRD 3000P usando radiación Cu (K_α) con un filtro de níquel, operando a 40 kV y 40 mA, entre 20-90° (2θ) con un paso de 0,02° y un tiempo de 2 segundos por punto.

Utilizando ese mismo aparato también se estudió la evolución de los catalizadores en el proceso de calcinación en diferentes condiciones mediante el uso de una cámara de reacción que permitía aumentar la temperatura de las muestras tanto en atmósfera de aire como inerte.

El análisis de los picos de difracción en estos casos se realizó con el programa X'Pert HighScore Plus versión 2.2.1.

Los resultados de difracción de rayos X permitieron realizar estimaciones del tamaño de cristal (t) a partir de la anchura (β) y posición (θ) de los picos, mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.3):

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{t \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Igualmente, los datos obtenidos permiten calcular los parámetros de red, tanto para la estructura fluorita de la ceria (sistema cúbico: a) como para la red tenorita del óxido de cobre (sistema monoclinico: a , b y c , $\beta = 99.5^\circ$), a partir de la ley de Bragg (Ecuación 2.2) y las reglas de difracción para los sistemas cúbico (Ecuación 2.4) y monoclinico (Ecuación 2.5):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2(\beta)} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2(\beta)}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl \cos(\beta)}{ac} \right) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

También se han realizado estudios de difracción de rayos X in-situ mediante radiación sincrotrón en las líneas X18-A y X7-B del National Synchrotron Light Source, en las instalaciones del Brookhaven National Laboratory (Nueva York, EE.UU.).

En este caso se operaba a una energía de 20 keV y una radiación con longitud de onda 0,3184 Å. El soporte del reactor permitía la rotación del mismo con un margen de 2° , permitiendo así evitar posibles heterogeneidades en la muestra.

El sistema de detección utilizado en estos experimentos es un detector de área de silicio amorfo Perkin Elmer, con un área de detección de 409,6 mm², 2048x2048 píxeles y 200 µm de tamaño de píxel; la integración de los anillos de difracción obtenidos se realizó empleando el programa Fit2D⁽¹³⁾. El resto del montaje experimental será descrito en la sección correspondiente.

El análisis de los datos en este caso se realizó mediante análisis Rietveld⁽¹⁴⁾, utilizando para ello el programa GSAS (General Structure Analysis System)⁽¹⁵⁾.

2.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Teóricamente la resolución espacial máxima alcanzable con un microscopio óptico se encuentra limitada por la longitud de onda, λ , de la luz que se utiliza para examinar la muestra.

Puesto que los electrones, como toda la materia, exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (según el principio de de Broglie) puede utilizarse un haz de electrones para superar estas limitaciones de resolución.

Los electrones, además, poseen una serie de características muy apropiadas para este uso. Al ser partículas cargadas y con masa pueden ser recombinados por medio de lentes electromagnéticas tras interaccionar con la muestra, siendo así posible la formación de imágenes. Además, los fenómenos de ionización producidos como consecuencia de la interacción inelástica con la materia proporcionan información sobre la composición química y la estructura electrónica del material analizado.

La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de de Broglie a la energía cinética de un electrón (Ecuación 2.6), debiendo introducirse una corrección relativista adicional ya que los electrones en un equipo TEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz ⁽⁹⁾:

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde h es la constante de Planck, m_0 y e son la masa en reposo y la carga del electrón, respectivamente, c la velocidad de la luz en el vacío y U el voltaje con el que son acelerados los electrones.

Con esta tecnología se alcanzan en muchos casos resoluciones próximas al ángstrom (Å), lo que permite abordar el estudio de los materiales a escala atómica o próxima a ella.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el análisis mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) se llevaron a cabo en un microscopio de 200 kV FEI Tecnai F20-G2 TEM/STEM equipado con un detector de rayos X con ventana ultrafina EDAX r-TEM. Los análisis EDX se llevaron a cabo en modo STEM, con un tamaño de sonda electrónica de aproximadamente 1 nm. Las muestras se prepararon depositando las partículas a investigar a partir de una suspensión de las mismas sobre una rejilla de molibdeno o níquel que soportaba una lámina de carbono perforada.

2.5.- ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por William Herschel, astrónomo del rey de Inglaterra, quien mostró la existencia de una radiación invisible más allá del extremo rojo del espectro solar, que transportaba calor, razón por la cual se la denominó inicialmente “radiación térmica” ⁽⁹⁾.

La interacción entre la materia y la radiación infrarroja produce la excitación de los modos de vibración de los enlaces entre átomos y cada enlace, en función de sus características, absorberá radiación infrarroja con una determinada energía, pudiendo, por tanto, identificarse mediante su correspondiente espectro ⁽¹⁶⁾. Una vibración sólo es activa en el infrarrojo (es decir, existe probabilidad no nula de absorción de la correspondiente radiación) si ésta produce una modificación en el momento dipolar del enlace; de este modo, enlaces entre dos átomos de un mismo elemento no absorben radiación infrarroja y, por tanto, no pueden detectarse mediante esta técnica ⁽¹⁷⁾.

Un espectro de infrarrojo consiste en la representación de la intensidad de la radiación infrarroja absorbida, transmitida o reflejada por la muestra en función de la energía de la radiación, representada habitualmente mediante su número de onda ω ($\omega = 1/\lambda$). La frecuencia a la que aparece una determinada banda en el espectro infrarrojo viene dada por la Ecuación 2.7:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, k es una medida de la fortaleza del enlace y μ la masa reducida de los átomos que participan en dicho enlace ($\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) ⁽¹⁶⁾.

La práctica totalidad de los equipos actuales de espectroscopía infrarroja emplean la técnica de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), basada en la idea de generar una interferencia de radiación entre dos haces infrarrojos que recorren trayectorias diferentes ⁽¹⁸⁾.

El desarrollo de la espectroscopía FTIR tuvo su inicio con la invención, por parte de Michelson, del interferómetro de doble haz, o interferómetro de Michelson (Figura 2.1), que sigue siendo el sistema en el que se basan la mayoría de los interferómetros empleados actualmente en espectroscopia infrarroja.

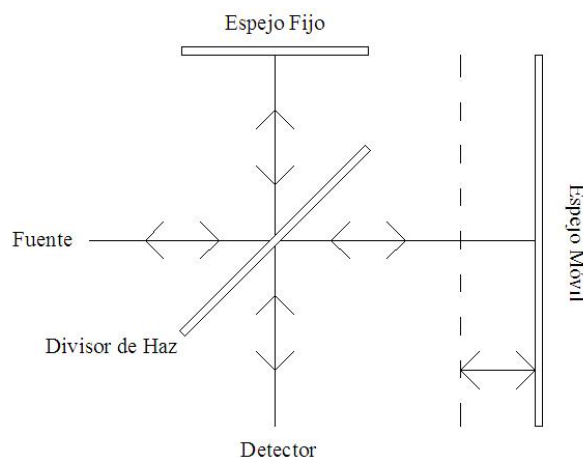


Figura 2.1.- Representación esquemática del interferómetro de Michelson ⁽⁹⁾.

El interferómetro de Michelson consiste en dos espejos planos y perpendiculares, uno de los cuales tiene la posibilidad de moverse perpendicularmente a su plano. Entre estos dos espejos se sitúa una película semirreflectante, denominada divisor de haz, que transmite la mitad de la radiación hacia uno de los espejos y refleja el resto hacia el otro. Al recombinarse estos haces previamente divididos tras reflejarse en los espejos planos, la interferencia entre ellos hará que la intensidad detectada sea función de la diferencia en la longitud recorrida (denominada retraso, δ) por cada uno de los caminos según la Ecuación 2.8:

$$I(\delta) = B(\omega) [I_0 + \cos(2\pi\omega\delta)] \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde $I(\delta)$ es la intensidad que llega al detector para un retraso, δ , dado, I_0 la intensidad de la fuente, ω el número de onda de la radiación, y $B(\omega)$ la intensidad de la radiación que mide el detector a un número de ondas ω , que depende no sólo de la fuente sino también de la eficiencia del divisor de haz y de la respuesta del detector.

La componente modulada de la Ecuación 2.8, $B(\omega)\cos(2\pi\omega\delta)$, es la única de interés en espectroscopía y es lo que se denomina interferograma. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de la transformada de Fourier, pudiéndose obtener así el espectro infrarrojo ⁽⁹⁾.

La principal ventaja de la espectroscopía FTIR con respecto a los métodos dispersivos es la obtención, para un mismo tiempo de adquisición, de espectros con una relación señal/ruido muy superior, lo que permite una toma de espectros mucho más rápida ⁽¹⁷⁾.

La espectroscopía infrarroja se ha utilizado en diferentes ocasiones durante la presente tesis doctoral.

Se utilizó espectroscopía infrarroja de transmisión para la detección y cuantificación de los gases CO y CO₂ en el transcurso de algunos ensayos de actividad catalítica. Para ello, se realizó el análisis de la corriente salida del reactor mediante un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Bruker Equinox 55 FTIR equipado con un detector MCT de alta sensibilidad. Los gases se hicieron pasar a presión atmosférica por una celda para gases de análisis infrarrojo (Infrared Analysis Inc.) con una trayectoria óptica total de 2,4 m y una capacidad de 130 cm³ de volumen interno.

Por otro lado, la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) fue empleada para analizar las especies adsorbidas presentes en la superficie del catalizador, dispuesto en forma de polvo, en diferentes ensayos in-situ.

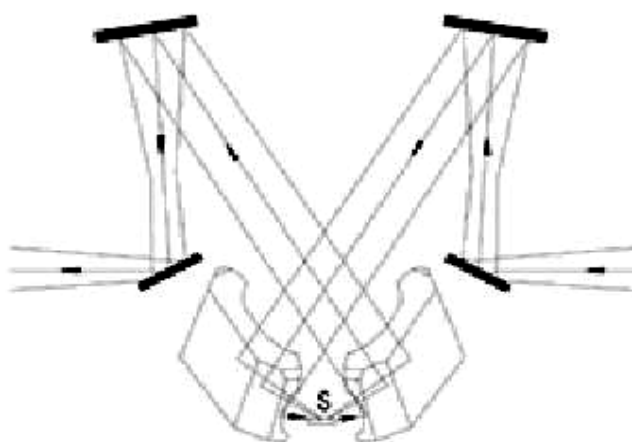


Figura 2.2.- Diagrama de rayos dentro del sistema de espejos tipo Mantis Religiosa (Praying Mantis) empleada para el registro en modo DRIFTS. Muestra situada en la posición S.

En este caso, una parte de la radiación infrarroja, al incidir sobre el catalizador, es absorbida parcialmente mientras que otra parte es reflejada especularmente por cada partícula; puesto que éstas se encuentran orientadas aleatoriamente, la radiación reflejada se dispersa en todas direcciones. Para reunir esta dispersión de la energía infrarroja, se usa un espejo elipsoidal que focaliza dicha energía para posteriormente ser enviada al detector, tal y como se muestra en la Figura 2.2.

Puesto que, en este caso, el espectro producido por reflectancia difusa no muestra una correlación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración de las especies que las producen, se emplea la función de Kubelka-Munk (Ecuación 2.9), que transforma el espectro medido en un espectro comparable a otro obtenido por espectroscopía infrarroja de transmisión ⁽⁹⁾:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde $f(R_\infty)$ es el espectro corregido, R_∞ es la reflectancia de la muestra medida a una distancia de penetración infinita, k el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa se empleó en diferentes ensayos de tipo *Operando*, utilizando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Bruker Equinox 55 con un sistema de espejos tipo mantis religiosa (Praying MantisTM, DRP = Diffuse Reflectance Praying) empleando una celda de reacción en flujo de alta temperatura (Harrick).

También se empleó la espectroscopía DRIFTS en los experimentos SSITKA llevados a cabo en las instalaciones de la School of Chemistry and Chemical Engineering, perteneciente a la universidad de Queen's, en Belfast, donde se empleó un también un espectrómetro Bruker Equinox 55, pero en este caso con una celda Spectra-Tech modificada para evitar al máximo un posible *bypass* de la mezcla de reacción y disminuir en lo posible la caída de presión en el reactor.

Los detalles de los diferentes montajes experimentales en los ensayos donde se empleó la espectroscopía infrarroja (ensayos de actividad catalítica, *Operando*-DRIFTS o SSITKA-DRIFTS) se describirán en su correspondiente sección.

Independientemente del equipo y el método de funcionamiento empleado, todos los espectros infrarrojos se obtuvieron por acumulación de 25 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

2.6.- ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la radiación, que fue descrito por primera vez por Chandrasehra Venkata Raman y su colaborador, K. S. Krishnana⁽¹⁹⁾, lo que supuso para C.V. Raman la obtención del premio Nobel de física en 1930.

Al incidir radiación sobre la materia, ésta la absorbe pasando a un estado excitado de mayor energía; cuando se produce la relajación de esta materia, en la inmensa mayoría de las ocasiones, vuelve al estado energético en el que se encontraba en un principio, emitiendo una radiación de igual energía a la absorbida anteriormente, lo que constituye la denominada dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una de cada millón o diez millones de veces, la materia no vuelve al mismo estado energético, emitiendo por tanto una radiación de diferente energía a la absorbida; este fenómeno se denomina dispersión inelástica o Raman. El estado energético en el que acaba la materia cuando se produce una dispersión inelástica de la radiación es generalmente mayor que el estado inicial (dispersión Stokes) pero también puede ser menor (dispersión anti-Stokes)⁽⁹⁾.

Las posibles transiciones energéticas descritas se pueden resumir en la Figura 2.3.

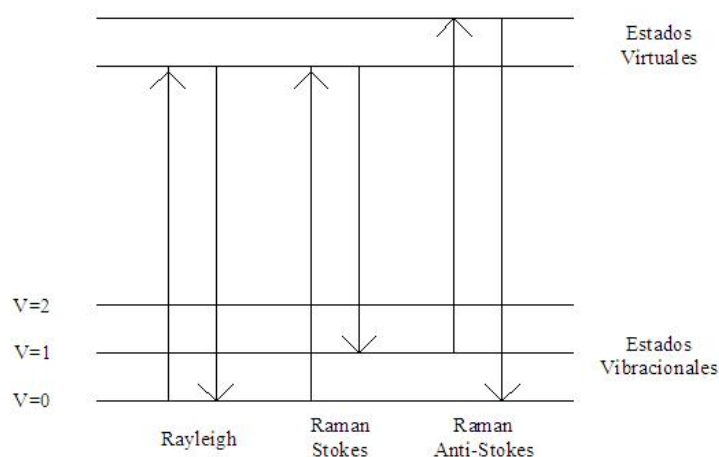


Figura 2.3.- Dispersión elástica e inelástica (ver texto principal).

De este modo, al contrario que la espectroscopía infrarroja que se basa en una absorción directa de radiación para pasar de un estado vibracional base a uno excitado, los espectros Raman basan en el desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado, siendo dicha diferencia independiente de la longitud de onda de la radiación incidente ⁽²⁰⁾.

Para observar el efecto Raman, solamente son activas las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces y no las vibraciones que suponen una modificación del momento dipolar del enlace, como es el caso de la espectroscopía infrarroja ⁽⁹⁾.

Los espectros Raman presentados en esta memoria se obtuvieron con un espectrómetro Bruker RFS 100 FT - Raman Spectrometer, provisto de un detector de estado sólido de germanio refrigerado con nitrógeno líquido y un laser de NdYAg como fuente de excitación. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente empleando una potencia del láser en torno a 100 mW y con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.7.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto experimentalmente por Hertz en 1887 y explicado posteriormente por Einstein en 1905, lo que le valió el premio Nobel de física en 1921.

Cuando un fotón con la suficiente energía “choca” contra un electrón, éste puede vencer la energía con la que está retenido por el átomo (energía de ligadura) y salir de la muestra con una determinada energía cinética que viene dada por la Ecuación 2.10:

$$h\nu = E_k + E_b + \phi_{spec}$$

Ecuación 2.10

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_b es la energía de ligadura definida como la energía necesaria para arrancar un electrón de un determinado átomo desde su estado fundamental, E_k es la energía cinética del electrón y Φ_{espec} es la función de trabajo necesaria para arrancar el electrón del material, que depende del equipo empleado ⁽²¹⁾.

Por lo tanto, midiendo la velocidad con la que los electrones salen despedidos de la muestra y conociendo la energía de los rayos X incidentes y la función de trabajo del espectrómetro, podemos conocer la energía de ligadura del electrón y, con ello, podemos identificar el elemento del que procede y su estado de oxidación.

Cuando se produce la ionización de la muestra por la radiación incidente, el hueco dejado por el electrón fotoemitido será rellenado por un electrón de una capa más externa para producir la relajación del átomo, lo que resulta en un exceso de energía. Esta energía puede ser liberada mediante la emisión de un fotón (fluorescencia), pero también puede ser transferida a otro electrón que sería emitido del átomo ⁽²¹⁾. Este es el denominado fenómeno Auger, representado esquemáticamente en la Figura 2.4.

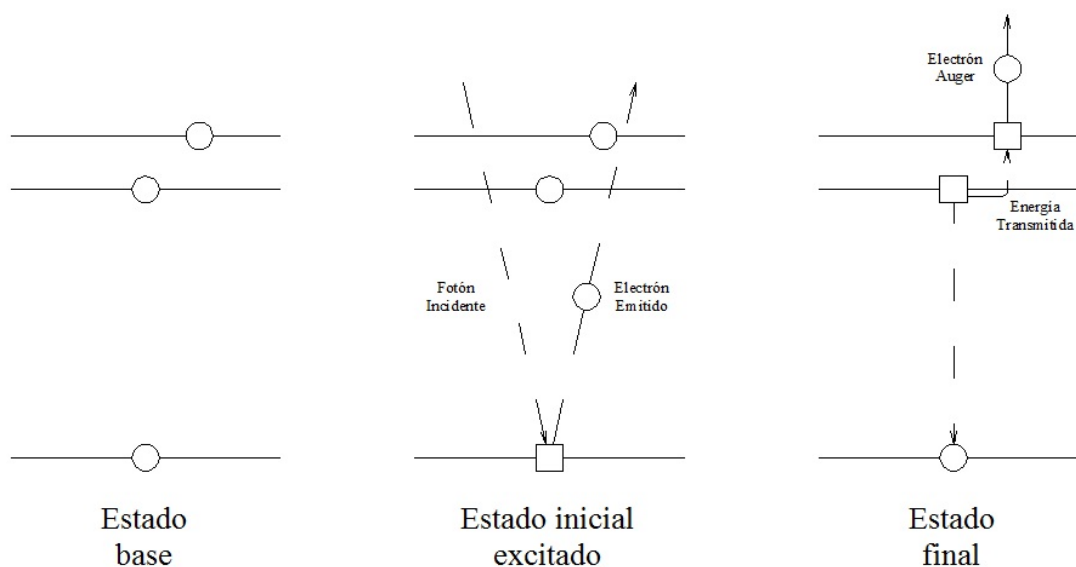


Figura 2.4.- Representación esquemática del fenómeno Auger.

El desplazamiento producido en los picos Auger es mayor que en los picos XPS al modificarse el estado de oxidación del átomo del que provienen y, además, estos picos son más sensibles al entorno químico de éste ⁽²²⁾. Generalmente se utiliza el parámetro Auger (α), definido (Ecuación 2.11) como la diferencia entre la energía cinética del electrón Auger y la energía de ligadura del pico fotoelectrónico que le ha dado lugar ⁽²³⁾.

$$\alpha = E_{k,Auger} - E_{b,fot.}$$

Ecuación 2.11

En este sentido, la representación bidimensional de la energía de ligadura y el parámetro de Auger, en el que se indican las zonas que corresponden a cada estado de oxidación, se denomina gráfico de Wagner y resulta muy útil en el análisis de estados de oxidación ⁽⁹⁾.

A pesar de que los rayos X empleados en esta técnica son capaces de penetrar unos pocos micrómetros en una muestra sólida, los electrones emitidos por las capas más internas sufrirán colisiones inelásticas que provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra y, por tanto, sólo se detectarán los fotoelectrones emitidos por las capas más externas de la muestra, haciendo que esta técnica sea muy sensible para análisis superficiales, el grado de profundidad dependiendo en general de la energía cinética del fotoelectrón ⁽⁹⁾.

La caracterización de los catalizadores mediante XPS se llevó a cabo en un equipo de análisis de espectroscopía de fotoelectrones SPECS GmbH con sistema UHV con analizador de energía PHOIBOS 150 9MCD, empleando una fuente de rayos X de Mg no monocromático, de 200 W y 12 kV, que aporta una energía de excitación de 1253,6 eV.

Se analizaron bandas correspondientes a los orbitales Cu 2p, Ce 3d, O 1s y C 1s y el electrón Auger Cu L₃VV; para los catalizadores dopados con Mn y Zn se analizaron también a las bandas Mn 2p y Zn 2p respectivamente, analizando también, para el Zn, el correspondiente electrón Auger L₃M₄₅M₄₅.

También se realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X in-situ en la línea ISIS-PGM, situada en las instalaciones del sincrotrón BESSY II perteneciente al Helmholtz Zentrum Berlin.

Las muestras se dispusieron, en forma de pastillas, en un soporte de zafiro y tántalo y se calentaban mediante un láser infrarrojo que incidía en la parte posterior de las mismas. El control de la temperatura se realizaba mediante un termopar en contacto directo con la muestra en un punto próximo al de incidencia del haz de rayos X.

Durante las medidas XPS la superficie de la muestra se ponía en contacto con un flujo de gas de 15 sccm, mientras que una bomba de vacío mantenía la presión en la cámara en 0,5 mbar.

Se realizaron barridos, para identificar los elementos presentes en la muestra, empleando fotones con una energía de 1200 eV, y se registraron con más detalle las bandas correspondientes a los orbitales Cu 2p, Ce 3d, O 1s y C 1s utilizando fotones de energías 1100, 1050, 680 y 435 eV, respectivamente, con el objetivo de que las bandas principales se obtuvieran para una energía cinética de los electrones de aproximadamente 150 eV, maximizando así la sensibilidad superficial

del análisis para todos los elementos. También se registró el espectro Auger Cu L₃VV empleando fotones con una energía de 1100 eV.

En cualquier caso, para el análisis de los espectros obtenidos, en primer lugar deben corregirse los posibles efectos de carga que hayan podido afectar a la muestra; para ello se toma como referencia el pico C 1s correspondiente a la contaminación producida en la muestra por su simple exposición a la atmósfera, que se fija a un valor de energía de ligadura de 284,8 eV ⁽²⁴⁾. Cuando se sospeche la presencia de picos en el espectro XPS C 1s que puedan solapar con este pico de referencia, se utilizará el pico ν'_2 de Ce⁴⁺, que se fijará a un valor de 917,0 eV.

2.8.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS)

En un espectro de absorción de rayos X pueden observarse bruscas discontinuidades, denominadas bordes o saltos de absorción, que corresponden a la ionización de los niveles electrónicos de los diferentes constituyentes de la muestra, producidas por la eyección de electrones desde un nivel interno a estados por encima del nivel de Fermi ⁽⁹⁾, pero justo tras estos bordes de absorción se puede apreciar una estructura fina y modulada consecuencia del fenómeno XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure).

El fenómeno XAFS corresponde esencialmente a un proceso de interferencia entre el electrón fotogenerado y la onda secundaria producida por dispersión (*scattering*) de los átomos cercanos ⁽²⁵⁾, de forma que los espectros que se obtienen son especialmente sensibles al estado de oxidación, coordinación química, distancias de enlace, números de coordinación y especies de átomos próximos al elemento seleccionado ⁽²⁶⁾.

Cabe destacar que, aunque los fenómenos básicos son bien conocidos, es necesario un preciso tratamiento teórico para el análisis de los resultados, dentro del cual todavía existen áreas de investigación activas. Además, aunque se han realizado significativos progresos en las herramientas teóricas, la interpretación y análisis de los espectros no es siempre sencilla ⁽²⁷⁾.

Dentro de los espectros de absorción de rayos X se distinguen varias zonas espectrales, como puede verse en la Figura 2.5.

La zona anterior al borde de absorción está dominada por una función decreciente correspondiente a las pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía ⁽⁹⁾, mientras que la zona posterior al borde de absorción se divide en dos regiones: XANES y EXAFS.

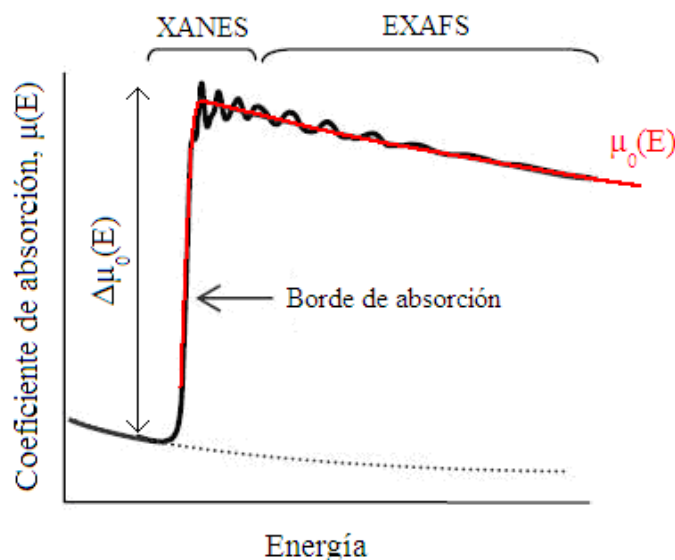


Figura 2.5.- Regiones en un espectro de absorción de rayos X (ver texto principal para el significado de los diferentes términos).

La región XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) es la más cercana al borde de absorción y se extiende hasta 30-50 eV después de éste. Esta región está dominada por procesos de dispersión múltiple y es extremadamente sensible al estado de oxidación y a la coordinación del átomo. A pesar de que las bases matemáticas que describen esta zona del espectro de absorción de rayos X no están tan desarrolladas como las relativas a la zona EXAFS, esta región puede utilizarse casi como una “huella dactilar” del elemento a estudiar, en particular en términos de su estado de valencia o estado químico ⁽²⁸⁾.

La región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) abarca desde el límite de la zona XANES hasta el siguiente borde de absorción. El análisis de las oscilaciones tras el borde de absorción permite la obtención de los números y distancias de coordinación promedio alrededor del átomo absorbente de la radiación. Para ello consideramos la función EXAFS, $\chi(E)$, definida según la Ecuación 2.12:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde $\mu(E)$ es el coeficiente de absorción, $\mu_0(E)$ es un suave *background* que representaría la absorción producida por un átomo que estuviera completamente aislado y $\Delta\mu_0(E)$ el salto de $\mu(E)$ producido en el borde de absorción (Figura 2.5).

Generalmente la función EXAFS se entiende mejor en términos de onda del fotoelectrón creado en el proceso de absorción, por lo que es común transformar la Ecuación 2.12 para que pase a ser función del número de onda del fotoelectrón generado ⁽²⁹⁾, k , que se define según la Ecuación 2.13:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde m_e es la masa del electrón, h la constante de Plank y E_0 la energía a la que se sitúa el borde de absorción.

Las diferentes frecuencias de oscilación que aparecen en $\chi(k)$ corresponden a las diferentes esferas de coordinación del átomo, y pueden ser descritas y modeladas, como puede verse en la Ecuación 2.14, de acuerdo a la ecuación EXAFS ⁽²⁸⁾:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Esta ecuación contiene toda la información necesaria, aunque es difícilmente visualizable, y, por ello, se realiza la transformada de Fourier de la misma (Ecuación 2.15) para obtener una ecuación de distribución radial ⁽²⁹⁾:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n w(k) e^{i2kr} dk \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Los experimentos de absorción de rayos X, cuyo montaje completo se detalla en la sección correspondiente, se realizaron en la línea X18-A del National Sincrotron Light Source, dentro de las instalaciones del Brookhaven National Laboratory.

Se realizó el seguimiento de los bordes K del Cu y, en su caso, del borde K del Zn, en modo fluorescencia empleando un detector de silicio PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) y como monocromador un doble cristal de Si (111). El monocromador podía ser controlado por un motor secuencial de cinco fases para la adquisición de datos a velocidad estándar o mediante un motor de corriente continua acoplado a un brazo tangencial que permitía la adquisición rápida de espectros EXAFS ⁽³⁰⁾. El análisis de los datos obtenidos se realizó mediante el programa Athena ⁽³¹⁾.

2.9.- ANÁLISIS TÉRMICOS

Los análisis térmicos pueden definirse como un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras esa sustancia se somete a un programa de temperatura controlado ⁽³²⁾.

En la presente Tesis Doctoral se han empleado análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetrías de barrido diferencial (DSC) para el análisis de la temperatura y atmósfera de calcinación de los precursores de los catalizadores.

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera determinada en función de la temperatura o del tiempo. Este análisis proporciona información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial y de cualquier compuesto intermedio que pueda formarse, y acerca de la composición del residuo final, si es que existe ⁽³³⁾.

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre la sustancia a analizar y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlado ⁽³⁴⁾. La transferencia de calor detectada mediante esta técnica indica procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, como cambios de fase, cambios en la estructura cristalina o reacciones de oxidación, reducción, descomposición, etc.

Los análisis termogravimétricos y las calorimetrías de barrido diferencial se llevaron a cabo en equipos Perkin-Elmer TGA7 y Perkin-Elmer DTA7 respectivamente entre 20 °C y 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ bajo un flujo de helio o aire de 60 ml min⁻¹.

2.10.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)

La espectrometría de masas es una técnica analítica de aplicaciones muy diversas ya que puede emplearse sobre muestras orgánicas o inorgánicas en cualquier estado de agregación. La detección de compuestos puede llevarse a cabo con cantidades realmente pequeñas de muestra, del orden de 10⁻¹² moles, y obtener información característica del analito.

El principio básico de la espectrometría de masas consiste en la generación de iones a partir del compuesto a analizar y posteriormente separarlos en base a su relación masa/carga (m/z) para poder así detectarlos cualitativa y cuantitativamente ⁽³⁵⁾. Por lo tanto, independientemente del sistema empleado, todo espectrómetro de masas consta de un sistema de introducción de muestra, una fuente de iones, un analizador de masas y un detector de iones ⁽³⁴⁾.

La finalidad del sistema de introducción de muestra es permitir la entrada de una muestra representativa del compuesto a analizar en la fuente de iones con la mínima pérdida de vacío posible. En la fuente de iones se producirá la ionización de la muestra, lo que puede llevarse a cabo por diferentes métodos: térmicamente, mediante campos eléctricos o por el impacto de electrones, iones o fotones ⁽²¹⁾.

Una vez generados los iones, éstos se separan en función de su relación m/z en el analizador de masas; existen diversos sistemas para conseguir este objetivo, usualmente empleando campos magnéticos o eléctricos. Finalmente los iones separados en el analizador se identifican y contabilizan en el detector de iones.

Para la correcta representación de la evolución de las diferentes masas en el transcurso de una reacción, se procedió a la normalización de las mismas considerando la evolución de la señal del gas portador para compensar las posibles fluctuaciones de presión.

Además debe considerarse que cuando se produce la ionización de una molécula puede producirse la fragmentación de la misma, obteniéndose así señales que pueden solapar a las correspondientes a otros compuestos, haciendo necesaria una corrección para tener en cuenta este efecto. Este fenómeno es especialmente relevante, para las reacciones consideradas, en el caso de la fracción con $m/z = 28$ procedente de la fragmentación del CO_2 , que solapa con la correspondiente al CO .

Para este trabajo, se empleó un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum modelo OmniStarTM específico para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de mezclas gaseosas.

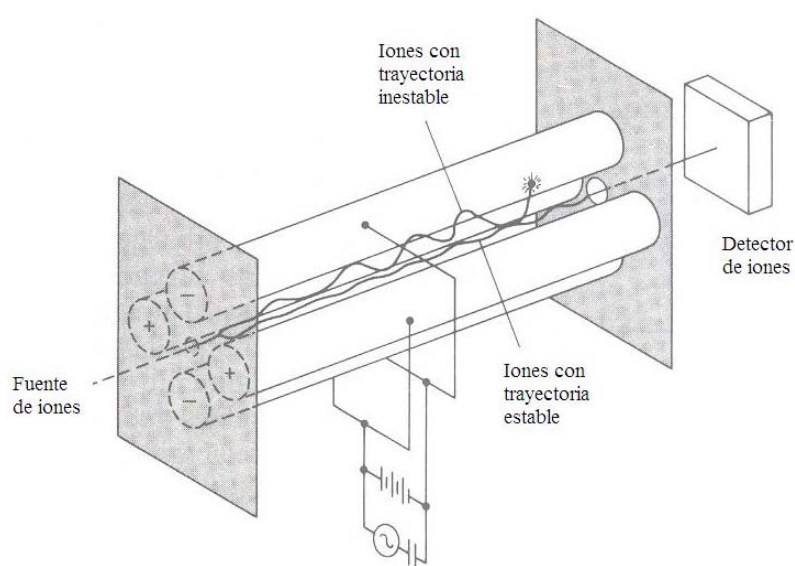


Figura 2.6.- Funcionamiento esquemático de un analizado de masas cuadrupolar ⁽³⁴⁾.

Este espectrómetro emplea una fuente de iones consistente en un filamento de tungsteno (W) que, mediante calentamiento, bombardea electrones a la muestra a analizar; una vez generados los iones, llegan a un analizador de masas cuadrupolar (Figura 2.6), que aplica un campo eléctrico en el orden de la radio frecuencia, estabilizado entre cuatro electrodos de sección circular conectados eléctricamente de forma opuesta, dos a dos. Estos electrodos generan oscilaciones en los iones permitiendo únicamente llegar al detector aquellos con un valor m/z determinado según las condiciones de operación del cuadrupolo, siendo todos los demás iones neutralizados y eliminados como moléculas sin carga ⁽³⁴⁾.

2.11.- CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC)

La cromatografía tiene su origen a principios del siglo XX cuando W. Ramsey consiguió separar una mezcla de gases y vapores mediante adsorbentes como el carbón vegetal ⁽³⁶⁾, y M. Tsweet hizo lo propio con pigmentos de plantas empleando cromatografía de líquidos ⁽³⁷⁾; de hecho, fue el propio Tsweet el que acuñó el término “cromatografía” y describió el proceso científicamente por primera vez.

La cromatografía es un método de separación físico en el cual los componentes a separar de una muestra se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras que la otra (fase móvil) se desplaza en una dirección definida ⁽³⁸⁾. En la cromatografía de gases la muestra se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica que es donde se produce la separación de los compuestos a analizar; la elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte ⁽⁹⁾.

Esta técnica permite la separación de una mezcla de compuestos en componentes independientes, de forma que se facilita la identificación y cuantificación, con bastante precisión, de cada uno de ellos.

La cromatografía de gases se empleó en la presente Tesis Doctoral para cuantificar la concentración de H_2 , O_2 , CO y CO_2 en la corriente de salida del reactor en diferentes ensayos de actividad catalítica, tanto para la reacción CO-PROX como para la reacción WGS.

El equipo empleado fue un cromatógrafo Shimadzu GC-2014 equipado con una columna capilar de 2 m de longitud y 2,1 mm de diámetro interno y un detector de conductividad térmica (TCD).

3.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Con objeto de evaluar la actividad catalítica de los sistemas inversos CeO_2/CuO preparados se realizaron diferentes ensayos de actividad catalítica para los procesos CO-PROX y WGS.

3.1.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES CO-PROX

Los ensayos de actividad catalítica en condiciones CO-PROX se llevaron a cabo en un reactor tubular de vidrio o cuarzo de 10 mm de diámetro interno.

Los ensayos se realizaron empleando una relación flujo/masa de 500 o 1000 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$, valores que se encuentran en el rango de velocidades espaciales comúnmente empleadas para este tipo de procesos ^(39, 40, 41, 42, 43), empleando un lecho de 0,2 g de catalizador situado entre dos porciones de lana de cuarzo. Con el objetivo de minimizar las pérdidas de carga en el reactor y evitar que la reacción se vea limitada por factores difusionales, se emplearon tamaños de partícula del catalizador de entre 125 y 250 μm y éste se diluyó con 1 g de carburo de silicio (CSi) de un tamaño de partícula de 500 μm .

La mezcla reactiva se consiguió mediante el uso de controladores de flujo másico previamente calibrados; en caso de que se introdujera agua en el sistema de reacción se empleó una jeringa percusora Cole-Parmer 74900-00,-05. El control de la temperatura del horno se realizó mediante un controlador de temperatura TC-30.

Previo al contacto de la mezcla de reacción con la muestra, los catalizadores se someten a un pretratamiento, que generalmente consiste en una preoxidación in-situ bajo una mezcla de 20% O_2 en helio a 500 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} y manteniendo el sistema a 500 °C durante un mínimo de 30 minutos. En los casos en los que la calcinación (bajo aire) del precursor para obtener el catalizador final se haya realizado a menos de 500 °C, la correspondiente temperatura de calcinación será la elegida para realizar el pretratamiento in-situ bajo oxígeno diluido previo a la puesta en contacto con los reactivos; de igual modo, en el caso del catalizador obtenido por calcinación del precursor en atmósfera inerte el pretratamiento se llevó a cabo bajo atmósfera de helio exclusivamente a 500 °C. En cualquier caso, tras el pretratamiento se procede a dejar enfriar el sistema bajo la misma atmósfera y posteriormente se deja purgar extensamente bajo helio antes del ensayo catalítico.

El objetivo del pretratamiento in-situ es el de limpiar lo máximo posible la superficie del catalizador de especies que hayan podido adsorberse en el mismo durante su manipulación y exposición al aire.

Los ensayos de actividad catalítica para la reacción CO-PROX se llevaron a cabo en dos etapas a lo largo de la presente tesis doctoral; en un primer momento se realizaron ensayos de actividad sobre una amplia variedad de catalizadores que se diferencian en su relación molar Cu/Ce, tipo de metal dopante introducido durante la preparación de la fase de cobre y relación molar Cu/dopante; se variaron igualmente en determinados ensayos la temperatura y atmósfera de calcinación del precursor. Para estos ensayos estándar se empleó una mezcla de reacción de composición 50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂ (balance de He), empleando una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ entre 30 °C y 300 °C. El análisis de los gases de reacción se realizó en estos ensayos mediante espectroscopía infrarroja (haciendo uso de una celda de gases) y espectrometría de masas.

Sobre los catalizadores que presentaron mejores resultados en esta serie de ensayos de actividad se realizó posteriormente una nueva tanda de experimentos; en este caso se emplearon una mayor variedad de mezclas de reacción para obtener datos acerca de la actividad en la oxidación de CO (1% CO, 1,25% O₂), la oxidación de hidrógeno (50% H₂, 1,25% O₂), la oxidación preferencial de CO (50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂), la influencia del CO₂ en la mezcla de reacción en ausencia de H₂ (1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂) y en presencia de H₂ (50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂), y la influencia del agua (junto con el CO₂) en ausencia de H₂ (1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂, 10% H₂O) y en presencia de H₂ (50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂, 10% H₂O), siempre realizando el balance con helio.

En este caso los ensayos de actividad catalítica se realizaron en condiciones estacionarias de reacción a temperatura ambiente y cada 20 °C entre 80 °C y 220 °C. En estos ensayos se realizó el análisis de los gases de salida mediante espectrometría de masas y cromatografía de gases.

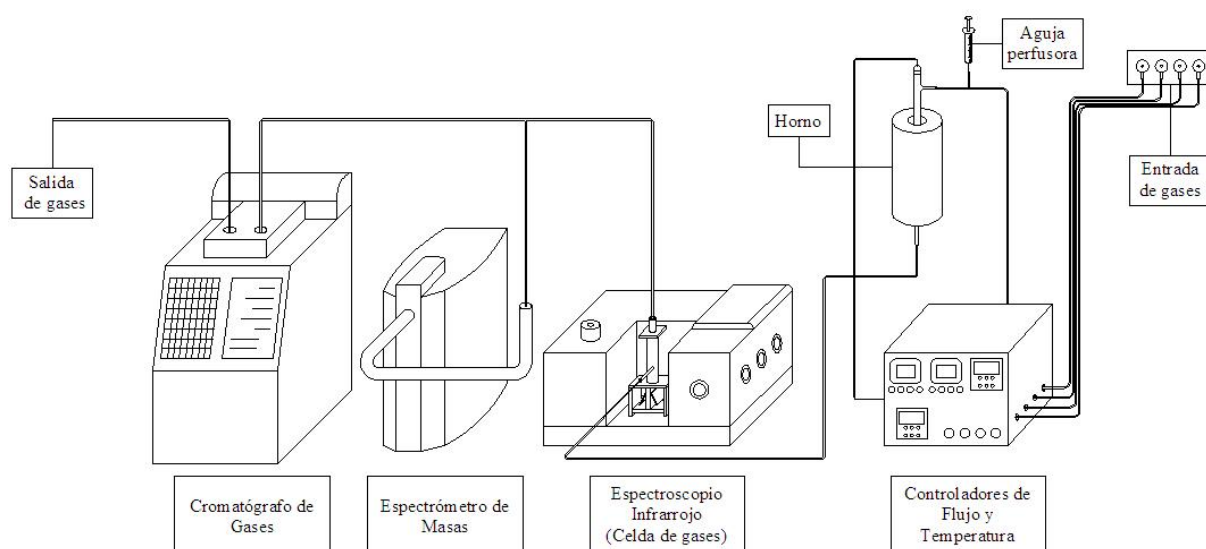


Figura 2.7.- Esquema del sistema de reacción empleado para la realización de los ensayos de actividad catalítica CO-PROX.

Los sistemas de manejo de gases, reacción y detección empleados, se presentan de forma esquematizada en la Figura 2.7.

3.2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CONDICIONES WGS

Los ensayos de actividad catalítica en condiciones WGS se llevaron a cabo en un equipo Microactivity-Reference de PID Eng&Tech.

Este equipo integra un sistema de reacción compuesto por un reactor tubular de acero inoxidable de 9,12 mm de diámetro interno integrado en una caja caliente (lo que permite evitar la posible condensación del agua introducida), así como los controladores de flujo másico y sistemas de control de temperatura y medida de presión en el reactor. A este equipo se le ha añadido una bomba de pistón Gilson 307 con la que se introducirá el agua, que será separada por un condensador Peltier a la salida del equipo. Puede verse una imagen del equipo de reacción en la Figura 2.8.

Los ensayos de actividad se realizaron empleando una relación flujo/masa de $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, valor que se encuentra en el rango de velocidades espaciales comúnmente empleadas para este tipo de pruebas ^(44, 45, 46); se empleó un lecho de 1,0 gramos de catalizador situado sobre una lámina porosa (de un tamaño de poro de $2 \mu\text{m}$). Con el objetivo de minimizar las pérdidas de carga en el reactor y evitar que la reacción se vea limitada por factores difusionales, se emplearon tamaños de partícula del catalizador de entre 125 y $250 \mu\text{m}$ y éste se diluyó con cuatro gramos de carburo de silicio (CSi) de un tamaño de partícula de $500 \mu\text{m}$.

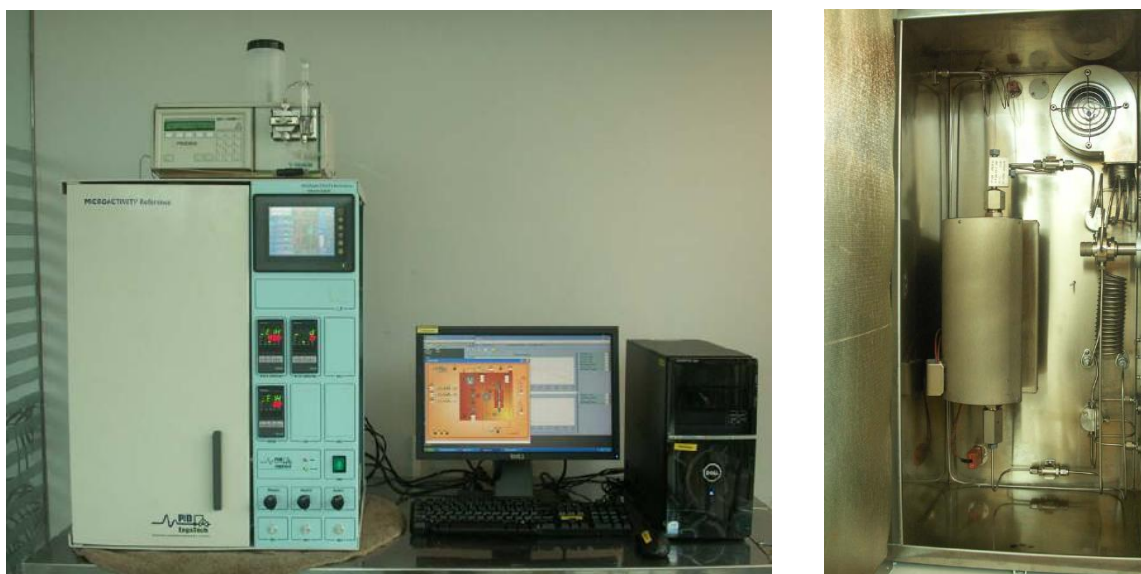


Figura 2.8.- Equipo Microactivity-Reference empleado para los ensayos de actividad catalítica bajo condiciones WGS (izquierda) y fotografía de detalle del interior de la caja caliente, donde se ubica el reactor (derecha).

Al igual que en el caso de los ensayos de actividad catalítica bajo condiciones CO-PROX, los catalizadores se someten a un pretratamiento con el objetivo de limpiar su superficie, consistente en una preoxidación in-situ bajo una mezcla de 20% O₂ en helio a 500 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y manteniendo el sistema a 500 °C durante un mínimo de 30 minutos. Tras el pretratamiento se procede a dejar enfriar el sistema bajo la misma atmósfera y posteriormente se deja purgar extensamente bajo helio antes del ensayo catalítico.

Los ensayos de actividad catalítica se realizaron primero bajo una mezcla de reacción compuesta únicamente por CO y agua (5% CO, 15% H₂O), para después estudiar la influencia de la presencia de H₂ (5% CO, 15% H₂O, 5% H₂ - o - 5% CO, 15% H₂O, 50% H₂) y CO₂ (5% CO, 15% H₂O, 50% H₂, 10% CO₂) en la mezcla de reacción, siempre realizando el balance en helio.

También se estudió la influencia de la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno en la mezcla de reacción compuesta únicamente por CO y agua, estudiando relaciones CO/O₂ de 20/1, 10/1 y 5/1, y, posteriormente se ensayó la relación 10/1 (elegida como solución de compromiso entre la conversión de CO y producción de H₂) en presencia de H₂ en la mezcla de reacción (5% o 50% de H₂).

4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EN CONDICIONES DE REACCIÓN

Los experimentos que nos permiten caracterizar y analizar los catalizadores en condiciones de reacción, o ensayos *Operando*, son de gran importancia para comprender los cambios que ocurren en el catalizador cuando se expone a diferentes atmósferas de reacción, permitiéndonos además, establecer relaciones entre la estructura de los catalizadores y su actividad, pues las condiciones en las que se realizan estos ensayos se aproximan a las que se dan en un reactor catalítico ⁽⁴⁷⁾.

En el desarrollo de la presente tesis doctoral se han empleado una amplia variedad de técnicas en condiciones *Operando*.

4.1.- ENSAYOS *OPERANDO*-DRIFTS

Los ensayos *Operando*-DRIFTS permiten la identificación y análisis de las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores bajo condiciones de reacción, y la correlación de éstas con la actividad.

Se han llevado a cabo ensayos *Operando*-DRIFTS en condiciones de reacción CO-PROX, empleando una celda de reacción situada en un espectrómetro Bruker Equinox 55 y monitorizando los gases de salida mediante espectrometría de masas para obtener información simultánea de la actividad catalítica del sistema.

Previo al contacto de la mezcla de reacción con la muestra, los catalizadores se someten a un pretratamiento in-situ con el objetivo de limpiar su superficie, consistente en una preoxidación bajo una mezcla de 20% O₂ en helio a 500 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y manteniendo el sistema a 500 °C durante un mínimo de 30 minutos. Tras el pretratamiento se procede a dejar enfriar el sistema bajo la misma atmósfera y posteriormente se deja purgar extensamente bajo helio antes de poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador.

Para los ensayos *Operando*-DRIFTS en condiciones CO-PROX se empleó un lecho de alrededor de 100 mg de catalizador dispuesto en la celda de reacción, con un flujo de 100 cm³ min⁻¹, condiciones, por tanto, similares, en términos de relación flujo/masa, a las utilizadas en los ensayos de actividad catalítica empleando reactor tubular.

Los ensayos *Operando*-DRIFTS se realizaron en primer lugar bajo una mezcla de reacción CO-PROX compuesta únicamente por 50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, para posteriormente estudiar la influencia de la presencia de CO₂ (50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂), así como la presencia conjunta de CO₂ y agua (50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂, 10% H₂O), siempre realizando el balance con helio.

La toma de espectros DRIFTS se realizó, en todos los casos, por acumulación de 25 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} en condiciones estacionarias de reacción (cuando se estabiliza la mezcla gaseosa en base al análisis por espectrometría de masas).

4.2.- ENSAYOS *OPERANDO*-XRD

Los ensayos *Operando* de difracción de rayos X nos permiten la identificación y análisis de las fases cristalinas presentes en el catalizador bajo condiciones de reacción, y la correlación de su evolución con la actividad catalítica.

Para la presente tesis doctoral se han llevado a cabo ensayos *Operando*-XRD mediante radiación sincrotrón en condiciones de reacción WGS. Estos ensayos se han realizado en la línea X7-B del National Synchrotron Light Source, dentro de las instalaciones del Brookhaven National Laboratory, monitorizando los gases de salida mediante espectrometría de masas.

Previo al contacto de la mezcla de reacción con la muestra, los catalizadores se someten a un pretratamiento que será diferente en función de si se parte del catalizador oxidado o prerreducido. En el primer caso, este pretratamiento consiste en una preoxidación in-situ, con el objetivo de limpiar su superficie, bajo una mezcla de 20% O_2 en helio a $500\text{ }^\circ\text{C}$, empleando una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y manteniendo el sistema a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante un mínimo de 30 minutos, mientras que en el segundo caso se realiza una reducción in-situ bajo una mezcla de 5% H_2 en helio a $500\text{ }^\circ\text{C}$, empleando una rampa de calentamiento de $4\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y manteniendo el sistema a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante dos horas.

En cualquier caso, tras el pretratamiento se procede a dejar enfriar el sistema bajo la misma atmósfera y posteriormente se deja purgar extensamente bajo helio antes de poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador.

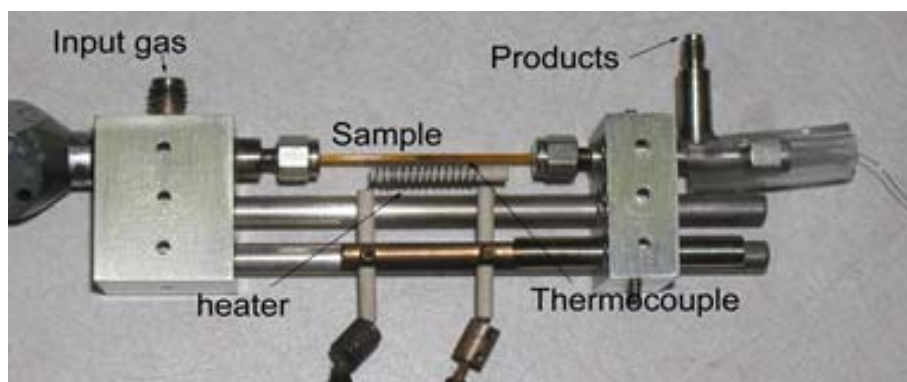


Figura 2.9.- Reactor tubular de vidrio para los ensayos *Operando*-XRD.

Para los ensayos *Operando*-XRD, independientemente del pretratamiento realizado, se cargó en un reactor tubular de vidrio de 1 mm de diámetro un peso de catalizador de aproximadamente 5 mg, y se empleó un flujo de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, resultando una relación flujo/masa de alrededor de $2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Se puede observar una imagen detallada del reactor tubular empleado en la Figura 2.9.

Para los ensayos *Operando*-XRD en condiciones WGS se empleó una mezcla de reacción de composición 1% CO y 3% H₂O (balance de He), introduciéndose el agua en la mezcla de reacción haciendo pasar la corriente de helio por un burbujeador.

La toma de espectros de difracción de rayos X se realizó de forma continua (se tomó un difractograma aproximadamente cada 3 minutos), sin embargo, la reacción se llevó a cabo en condiciones estacionarias cada 100 °C entre 200 °C y 500 °C.

4.3.- ENSAYOS *OPERANDO*-XAS

Los ensayos *Operando* de absorción de rayos X nos permiten conocer la evolución del estado de oxidación y la coordinación a corto alcance del elemento que absorbe la radiación en el catalizador bajo condiciones de reacción, y correlacionar esta información con la actividad catalítica. En este caso se realizó el seguimiento del borde K del Cu y en su caso, del borde K del Zn.

Estos ensayos se han realizado en la línea X18-A del National Synchrotron Light Source, en las instalaciones del Brookhaven National Laboratory, monitorizando los gases de salida mediante espectrometría de masas.

Se realizaron ensayos *Operando*-XAS para la reacción CO-PROX, no siendo posible realizarlos para la reacción WGS pues el montaje experimental no permitía elevar la temperatura lo suficiente como para observar actividad apreciable para esta reacción. Estas mismas limitaciones impiden realizar el pretratamiento del catalizador.

Para estos ensayos se empleó un reactor tubular de Kapton® de 1/8" de diámetro, material que se elige por su elevada transmitancia a los rayos X empleados. En este reactor se cargó un peso de catalizador de aproximadamente 5 mg, empleándose un flujo de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, resultando una relación flujo/masa de en torno a $2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

4.4.- ENSAYOS COMBINADOS XRD-XAS

La combinación de las técnicas de difracción de rayos X y de absorción de rayos X en un único montaje experimental nos permite complementar la información obtenida a partir de cada una de ellas para obtener una visión más completa y detallada de la estructura del catalizador.

Estos ensayos se han realizado en la línea X18-A del National Sincrotron Light Source, en las instalaciones del Brookhaven National Laboratory.

La particularidad de estos experimentos respecto a los ensayos *Operando*-XRD u *Operando*-XAS detallados en las secciones anteriores es el hecho de que, aunque el catalizador se monitorizaba de forma continua mediante difracción de rayos X, empleando una energía de 20 keV, en determinados momentos a lo largo del experimento, un monocromador controlado mediante un motor de corriente continua acoplado a un brazo tangencial permitía un cambio muy rápido en la energía de excitación del sistema, pasando a poder analizarse la absorción del borde *K* del cobre (8,9 keV), y pudiendo volver, en muy corto periodo de tiempo a una energía de 20 keV para poder continuar la monitorización mediante XRD ⁽³⁰⁾.

Para estos ensayos se empleó un reactor tubular de Kapton® de 1/8" de diámetro, material que se elige por su elevada transmitancia a los rayos X empleados, propiedad necesaria para la realización de los espectros de absorción de rayos X. En este reactor se cargó un peso de catalizador de aproximadamente 5 mg y se empleó un flujo de 10 cm³ min⁻¹, resultando una relación flujo/masa de 2000 cm³ min⁻¹ g⁻¹.

Se estudió la reducción del catalizador mediante 5% CO (He), elevando la temperatura hasta los 200 °C y también la reoxidación del sistema bajo 20 % O₂ (He) desde 200 a 300 °C, empleando siempre una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹.

4.5.- EXPERIMENTOS SSITKA-DRIFTS

Los experimentos SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis) se basan en la detección de productos de reacción marcados isotópicamente en la corriente de salida de un reactor tras producirse, en condiciones estacionarias de reacción, un cambio isotópico en una de las especies reactivas en la corriente de entrada al reactor ⁽⁴⁸⁾. El análisis de la evolución de los productos de reacción permite cuantificar la cantidad de sitios activos para la reacción considerada y el tiempo de residencia medio de las especies adsorbidas en los mismos, es decir, su reactividad ⁽⁴⁸⁾.

La frecuencia a la que una especie adsorbida aparece en un espectro infrarrojo varía en función del isótopo presente en dicha especie debido a la variación en la masa reducida del enlace cuya vibración provoca la adsorción infrarroja (Ecuación 2.7); por lo tanto si se toman espectros DRIFTS a lo largo del cambio isotópico en la corriente de entrada, podemos observar la velocidad de desorción/adsorción de las diferentes especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Comparando la evolución en el cambio isotópico de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, con la evolución de los productos de reacción obtenidos podemos observar similitudes o diferencias que nos indiquen cuáles de estas especies son posibles intermedios de reacción y cuáles meros espectadores⁽⁴⁹⁾.

Se han realizado experimentos SSITKA-DRIFTS para la reacción WGS, intercambiando en la corriente de entrada ^{12}CO por ^{13}CO y monitorizando en la corriente de salida la evolución de $^{12}\text{CO}_2$ y $^{13}\text{CO}_2$, además de un marcador isotópico, kriptón, que se introduce en la corriente de ^{13}CO . Este marcador isotópico, al ser inerte en la reacción considerada, nos permite obtener el tiempo de respuesta para el total intercambio entre las dos corrientes de entrada (del orden de 10 segundos para las condiciones empleadas), diferenciando así qué parte de la evolución de los gases monitorizados se debe a procesos de adsorción/desorción y reacción y cuál a simples procesos fluidodinámicos.

Los experimentos SSITKA-DRIFTS se llevaron a cabo en las instalaciones de la School of Chemistry and Chemical Engineering, perteneciente a la universidad de Queen's, en Belfast, utilizando como sistema de reacción una celda situada en un espectrómetro Bruker Equinox 55, y utilizando la espectrometría de masas para la monitorización de los gases de salida del reactor.

Para aplicar correctamente la técnica SSITKA es necesario que los cambios en la mezcla isotópica realizados en la corriente de alimentación mediante el movimiento de válvulas sean tan rápidos y fluidos como sea posible, para lo que se utiliza un sistema con válvulas rápidas de cuatro vías. Se puede observar un esquema del montaje experimental empleado en la Figura 2.10.

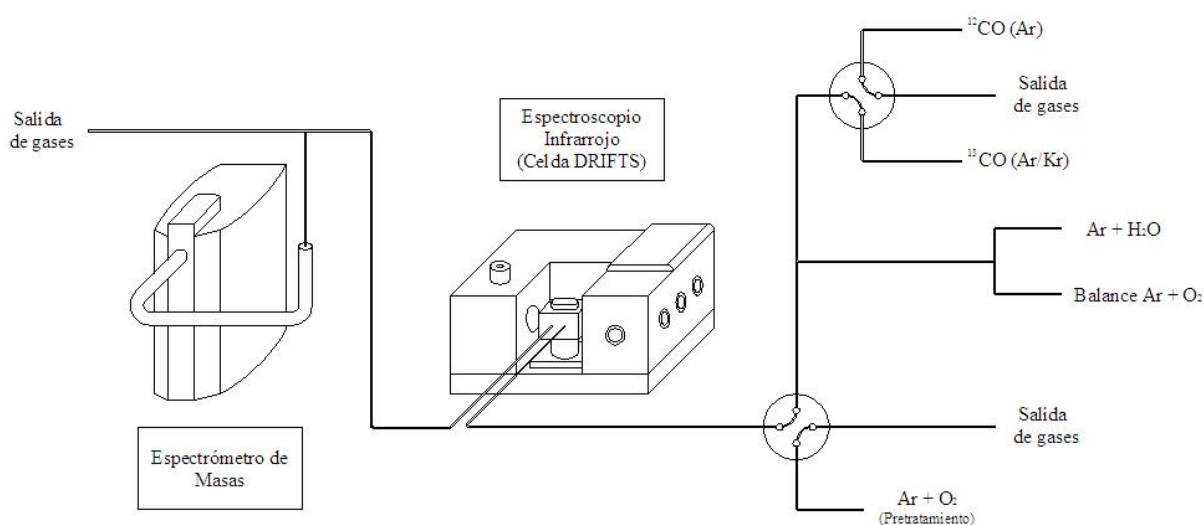


Figura 2.10.- Esquema del sistema de reacción empleado para la realización de los experimentos SSITKA-DRIFTS para la reacción WGS.

Previo al primer contacto de la mezcla de reacción con la muestra, los catalizadores se someten a un pretratamiento, con el objetivo de limpiar en lo posible su superficie, consistente en una preoxidación in-situ bajo una mezcla de 20% O₂ en argón a 300 °C durante 30 minutos (las características de la propia celda impedían realizar este tratamiento a una mayor temperatura) empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹; tras el pretratamiento se procede a dejar enfriar el sistema bajo la misma atmósfera y posteriormente se deja purgar extensamente bajo helio antes de poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador.

Se empleó un lecho de alrededor de 30 mg de catalizador dispuesto en la celda de reacción situada en el espectrómetro infrarrojo y especialmente diseñada para evitar al máximo un posible *bypass* de la mezcla de reacción y disminuir en todo lo posible la caída de presión en el reactor ⁽⁴⁸⁾. El flujo utilizado fue de 100 cm³ min⁻¹, resultando una relación flujo/masa de aproximadamente 3300 cm³ min⁻¹ g⁻¹.

Se realizaron experimentos SSITKA-DRIFTS con mezclas de reacción de 3% CO y 3% H₂O o 3% CO, 3% H₂O y 0.5% O₂ (balance en Ar), introduciendo el agua al hacer pasar una fracción del argón por un burbujeador. Estos experimentos se realizaron a temperaturas de 150 °C, 200 °C, 250 °C y 300 °C.

La toma de espectros DRIFTS se realizó, en todos los casos, por acumulación de 25 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince. *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1677.
- 2.- M. J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schömaker. *Chem. Rev.* 95 (1995) 849.
- 3.- J. Klier, C. J. Tucker, T. H. Kalantar, D. P. Green. *Adv. Mater.* 23 (2000) 1751.
- 4.- S. P. Moulik, B. K. Paul. *Adv. Colloid Interfac.* 78 (1998) 99.
- 5.- S. Eriksson, U. Nylén, S. Rojas, M. Boutonnet. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 207.
- 6.- C. Destrée, J. B. Nagy. *Adv. Colloid Interfac.* 123-126 (2003) 353.
- 7.- R.A. Rapp. *Metall Mater Trans A.* 31 (2000) 2105.
- 8.- J.R. Dean. *Practical inductively coupled plasma spectroscopy*. John Wiley & Sons. 2005.
- 9.- *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. M. Faraldos, C. Goberna (Ed.). 2002.
- 10.- G. Tölg, R. Klockenkämper. *Spectrochim. Acta. B.* 48 (1993) 111.
- 11.- A. Prange. *Spectrochim. Acta B.* 44 (1989) 437.
- 12.- S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 13.- A.P. Hammersley. *FIT2D: An Introduction and Overview*. ESRF Internal Report, ESRF97HA02T. Grenoble. 1997.
- 14.- G. Will. *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer. 2006.
- 15.- A.C. Larson, R.B. Von Dreele. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory. 2004.
- 16.- K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons. 1997.
- 17.- B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. 2004.
- 18.- T. Theophanides. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. D. Reidel Publishing Company. 1982.
- 19.- C.V. Raman, K.S. Krishnan. *Nature*. 121 (1928) 501.
- 20.- E. Smith, G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons. 2005.
- 21.- B. Imelik, J.C. Vedrine. *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*. Plenum Press. 1994.
- 22.- C. D. Wagner. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 291.
- 23.- G. Moretti. *J. Electron. Spectrosc.* 95 (1998) 95.
- 24.- U.S. Department of Commerce - National Institute of Standards and Technology. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database (<http://srdata.nist.gov/xps/>).
- 25.- *X-Ray Absorption*. D.C. Koningsberger, R. Prins (Ed.). John Wiley & Sons. 1988.
- 26.- J.J. Rehr, R.C. Albers. *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621.
- 27.- M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez. *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.
- 28.- M. Newville. *Fundamental of XAFS*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago. 2004.

-
-
- 29.- H. Bertagnolli, T.S. Ertel. *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 45.
- 30.- S.N. Ehrlich, J.C.Hanson, A. López Cámara, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, R. Si, S. Khalid, Q. Wang. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 649 (2011) 213.
- 31.- B. Ravel, M.J. Newville. *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537.
- 32.- R.C. Mackenzie. *Thermochim. Acta.* 28 (1979) 1.
- 33.- W.W. Wendlandt. *Thermal Analysis* (3rd Ed). John Wiley & Sons. 1986.
- 34.- D.A. Skoog, J.J. Leary. *Principles of Instrumental Analysis 4th Ed.* Saunders College Publishing. 1992.
- 35.- J.H. Gross. *Mass Spectrometry: A Textbook.* Springer. 2004.
- 36.- W. Ramsey. *P. Roy. Soc. A: Math. Phy.* 76 (1905) 111.
- 37.- H.H. Strain, J. Sherma. *J. Chem. Educ.* 44 (1967) 238.
- 38.- H.M McNair, J.M Miller. *Basic Gas Chromatography 2nd Ed.* John Wiley & Sons. 2009.
- 39.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar. *Catal. Lett.* 73 (2001) 33.
- 40.- P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti. *J. Catal.* 221 (2004) 455.
- 41.- O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- 42.- E.-Y. Ko, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, S. Kim. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 734.
- 43.- O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola. *J. Catal.* 276 (2010) 360.
- 44.- T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi. *Appl. Catal. A: Gen.* 194–195 (2000) 21.
- 45.- T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira. *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 62.
- 46.- Petar Djinoić, J. Batista A. Pintar. *Catal. Today.* 147S (2009) S191.
- 47.- M.A. Bañares. *Top. Catal.* 52 (2009) 1301.
- 48.- S.L. Schohn, J.G. Goodwin Jr. *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- 49.- F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch. *Catal. Today.* 126 (2007) 143.

CAPÍTULO III - OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS

1.- ¿POR QUÉ CATALIZADORES INVERSOS?	119
2.- OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS	125
2.1.- EFECTO DE LA RELACIÓN Cu/Ce	125
2.1.1.- <i>Caracterización</i>	125
2.1.2.- <i>Actividad catalítica</i>	129
2.2.- EFECTO DEL DOPAJE DE LA FASE DE COBRE	132
2.2.1.- <i>Caracterización</i>	132
2.2.2.- <i>Ensayos Operando-DRIFTS</i>	135
2.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA Y ATMÓSFERA DE CALCINACIÓN	140
2.3.1.- <i>Caracterización</i>	142
2.3.2.- <i>Ensayos de actividad catalítica</i>	147
3.- BIBLIOGRAFÍA	151

1.- ¿POR QUÉ CATALIZADORES INVERSOS?

Tal y como quedó expuesto a lo largo de la introducción de la presente Tesis Doctoral, los catalizadores que combinan cobre y cerio muestran unas muy buenas propiedades para la reacción CO-PROX ^(1, 2, 3, 4), comparables, e incluso superiores a las mostradas por otro tipo de catalizadores basados en metales nobles ^(5, 6, 7). El hecho de que, además, el cobre sea un material mucho más barato que otros típicamente empleados como catalizadores para esta reacción, como el oro o el platino, ha hecho que los catalizadores de cobre-cerio hayan sido estudiados y ensayados extensamente para esta reacción desde que fueron propuestos como una alternativa para ésta en el año 2001 por Avgouropoulos *et al.* ⁽¹⁾.

Se acepta, de forma general, que los mejores resultados para la reacción CO-PROX sobre catalizadores cobre-cerio se obtienen cuando se alcanza un alto grado de dispersión del cobre sobre el soporte de ceria ^(8, 9, 10, 11); sin embargo, existe una mayor controversia alrededor de cuestiones más fundamentales como cuál es la naturaleza de los sitios activos para las reacciones de oxidación de H₂ y CO ^(12, 13, 14).

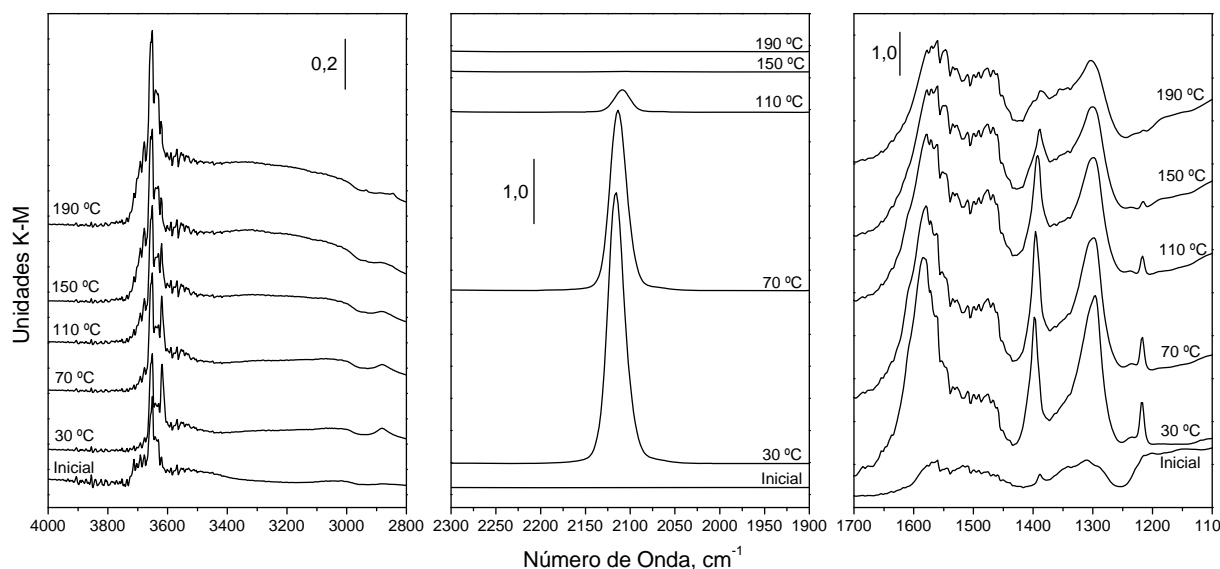


Figura 3.1.- Espectro DRIFTS de un catalizador 1% Cu/CeO₂ preparado por impregnación bajo mezcla de reacción CO-PROX (1% CO + 1,25% O₂ + 50% H₂ (balance de He)) a las temperaturas indicadas (el espectro inferior corresponde, en cualquier caso, al registrado antes de introducir la mezcla reaccionante) ⁽¹⁶⁾.

Trabajos previos del grupo de investigación en el que se encuadra el desarrollo de la presente Tesis Doctoral han sugerido una posible separación de los sitios más activos para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono e hidrógeno respectivamente sobre catalizadores convencionales de cobre soportado sobre ceria preparados por impregnación o coprecipitación en base a ensayos Operando, tanto DRIFTS como XANES ^(13, 15, 16).

Como puede observarse en la Figura 3.1, en los experimentos *Operando*-DRIFTS realizados bajo mezcla de reacción CO-PROX (en la figura se muestran los resultados obtenidos para un catalizador con un 1% en peso de cobre sobre ceria, preparado por impregnación) aparecen bandas asignadas a especies hidroxilo (tanto aislados dando lugar a bandas estrechas en la región $3720\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, como hidroxilos asociados mediante puentes de hidrógeno, formando una banda ancha entre 3800 y 3000 cm^{-1})^(17, 18), así como bandas asignadas a diferentes especies carbonato (entre 1700 y 1200 cm^{-1})^(18, 19, 20) y, finalmente, se observa la presencia de una banda intensa alrededor de 2100 cm^{-1} , que aparece bajo de la mezcla de reacción incluso a temperatura ambiente.

Esta última banda se atribuye a especies carbonilo en base al desplazamiento isotópico observado en la comparación de experimentos de adsorción de CO (^{12}CO vs. ^{13}CO)⁽²¹⁾ como se pone de manifiesto en la Figura 3.2.

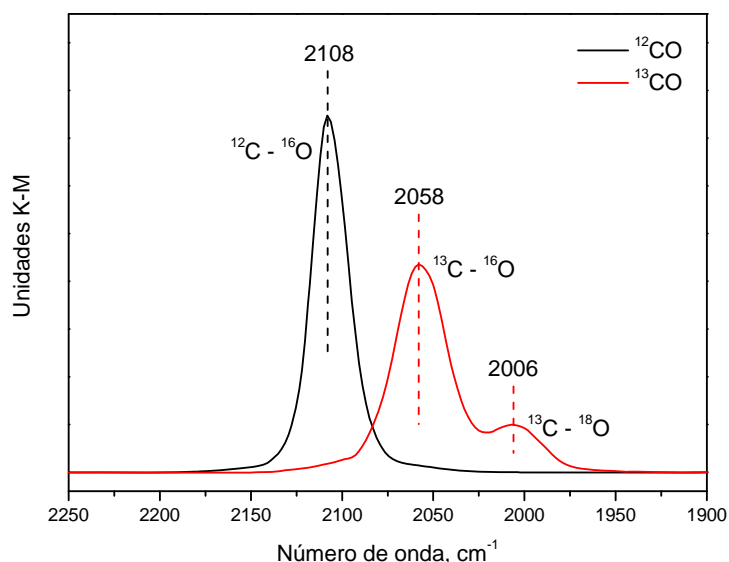


Figura 3.2.- Espectro DRIFTS de un catalizador 1% Cu/CeO₂ preparado por impregnación bajo 5% CO (He) a temperatura ambiente.

A pesar de que la frecuencia a la que aparece esta banda cae en el rango generalmente asociado a carbonilos de cobre metálico^(22, 23), en base a su elevada estabilidad térmica y de acuerdo con estudios redox llevados a cabo sobre este tipo de catalizadores^(21, 24, 25, 26), se atribuye este pico a especies carbonilo adsorbidas sobre cobre parcialmente reducido con un alto grado de interacción con el soporte, situado, por tanto, en posiciones interfaciales.

La alta estabilidad térmica de este tipo de carbonilo queda de manifiesto al analizar su comportamiento frente al tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, tal y como se muestra en la Figura 3.3. En este sentido, cabe tener en cuenta que los carbonilos de cobre parcialmente reducido ($\text{Cu}^+\text{-CO}$) presentan una estabilidad térmica sensiblemente superior a la ofrecida por los carbonilos

adsorbidos sobre Cu^{2+} o Cu^0 , que son bastante inestables térmicamente y desorben fácilmente, de forma general, mediante desgasificación a temperatura ambiente ^(23, 27).

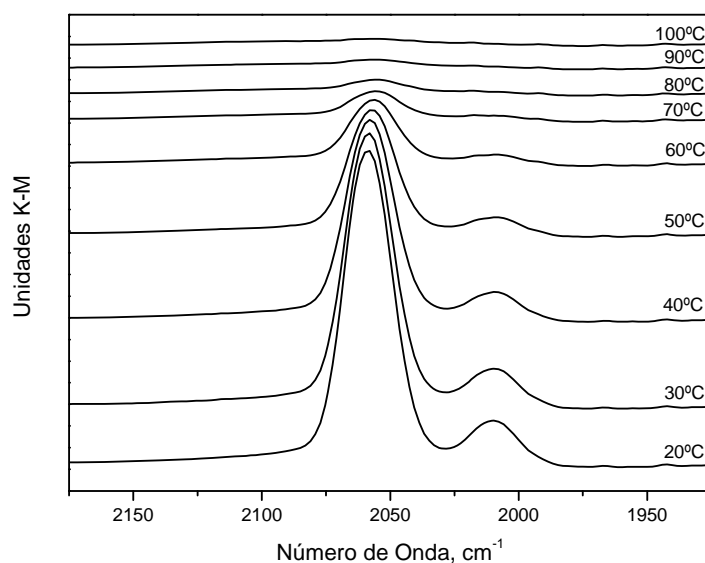


Figura 3.3.- Espectros DRIFTS obtenidos durante la desorción bajo atmósfera de helio de los carbonilos formados tras exposición del catalizador 1% Cu/CeO₂ a 5% ¹³CO (He) ⁽²¹⁾.

Como puede verse en la Figura 3.4, se puede establecer una correlación entre la intensidad de la banda de carbonilo observada inmediatamente antes del comienzo de la actividad de oxidación de CO y la actividad en dicha reacción para diferentes catalizadores basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio ^(13, 15, 16). Tal correlación puede entenderse en base al hecho de que los sitios activos para oxidación de CO estarían relacionados con especies parcialmente reducidas de cobre (en estado Cu^+).

Teniendo en cuenta que en el estado inicial el catalizador se encuentra totalmente oxidado ^(28, 29), la formación de Cu^+ (sobre el que se quimisorbe el CO para formar el correspondiente carbonilo) está relacionada con un proceso de reducción inducido por la interacción del catalizador con la mezcla CO-PROX. Se propone, por tanto, que la intensidad de esta banda da una indicación de (o es proporcional a) la cantidad de sitios capaces de reducirse mediante interacción con la mezcla reactiva ^(26, 30).

Según estos resultados, los sitios activos para la oxidación de CO sobre los catalizadores cobre-cerio parecen estar relacionados con las especies de cobre interfacial, con un alto grado de interacción con el soporte, capaces de reducirse a baja temperatura bajo mezcla de reacción CO-PROX. Esto está fundamentalmente basado en el hecho de que los correspondientes carbonilos de Cu^+ que constituyen la “huella dactilar” principal de la actividad en dicha reacción (Figura 3.4)

presentan unas características especiales, según se detalló más arriba, atribuibles a la interacción de dichos centros con el soporte subyacente.

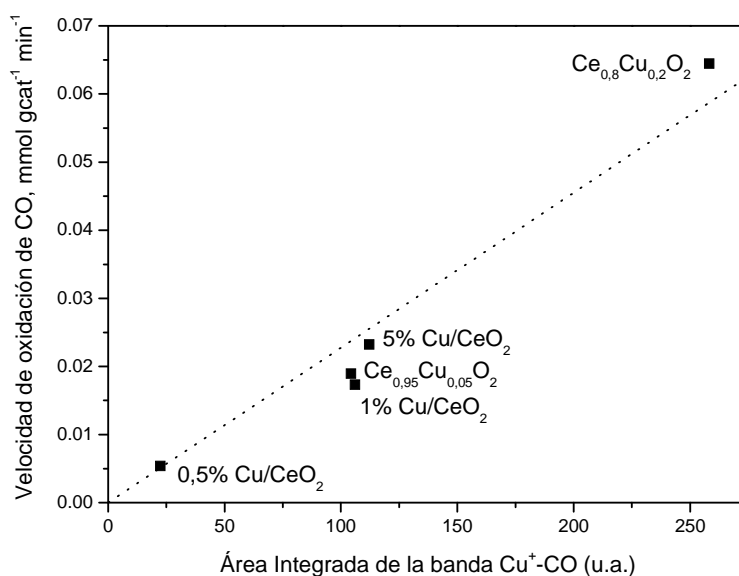


Figura 3.4.- Correlación entre la intensidad de la banda asociada a especies Cu^+ -CO (DRIFTS) bajo mezcla de reacción CO-PROX y la actividad observada para la oxidación de CO durante ese proceso sobre diferentes catalizadores basados en combinaciones de óxidos de cobre y cerio ^(13, 15, 16).

Los resultados anteriores se complementaron mediante experimentos *Operando*-XANES, pudiéndose distinguir diferentes zonas en el transcurso de la reacción, tal y como se observa en la Figura 3.5.

A baja temperatura (región I), zona en la que sólo se produce la reacción de oxidación de CO sin observarse ningún consumo de H_2 , el cobre se encuentra como Cu^{2+} exclusivamente (cabe destacar que el proceso de reducción observado mediante DRIFTS debe, por tanto, no ser muy extenso y limitarse únicamente a zonas interfaciales con un alto grado de interacción con el soporte, que presentan una mayor actividad redox ⁽²⁶⁾; la región interfacial supone una cantidad relativamente pequeña de todo el cobre presente en la muestra lo que limita su detección mediante XANES, según se justifica en la citada publicación ⁽²⁶⁾).

En la región II de la Figura 3.5, se puede observar una correlación entre el inicio de la oxidación de H_2 y el comienzo de una reducción masiva del cobre a Cu^+ . Esto sugiere que estas especies están implicadas en la oxidación de H_2 , de acuerdo a la elevada reactividad mostrada por las especies de cobre parcialmente reducido en la oxidación de H_2 ⁽³¹⁾. Conviene en todo caso considerar las citadas limitaciones en cuanto a la sensibilidad de la técnica y el hecho de que la técnica es de carácter *bulk*, lo que no permite descartar completamente que la actividad de oxidación de H_2 se corresponda con

la formación de estados de cobre metálico a nivel superficial (en una concentración suficientemente pequeña como para escapar de la detección por XANES).

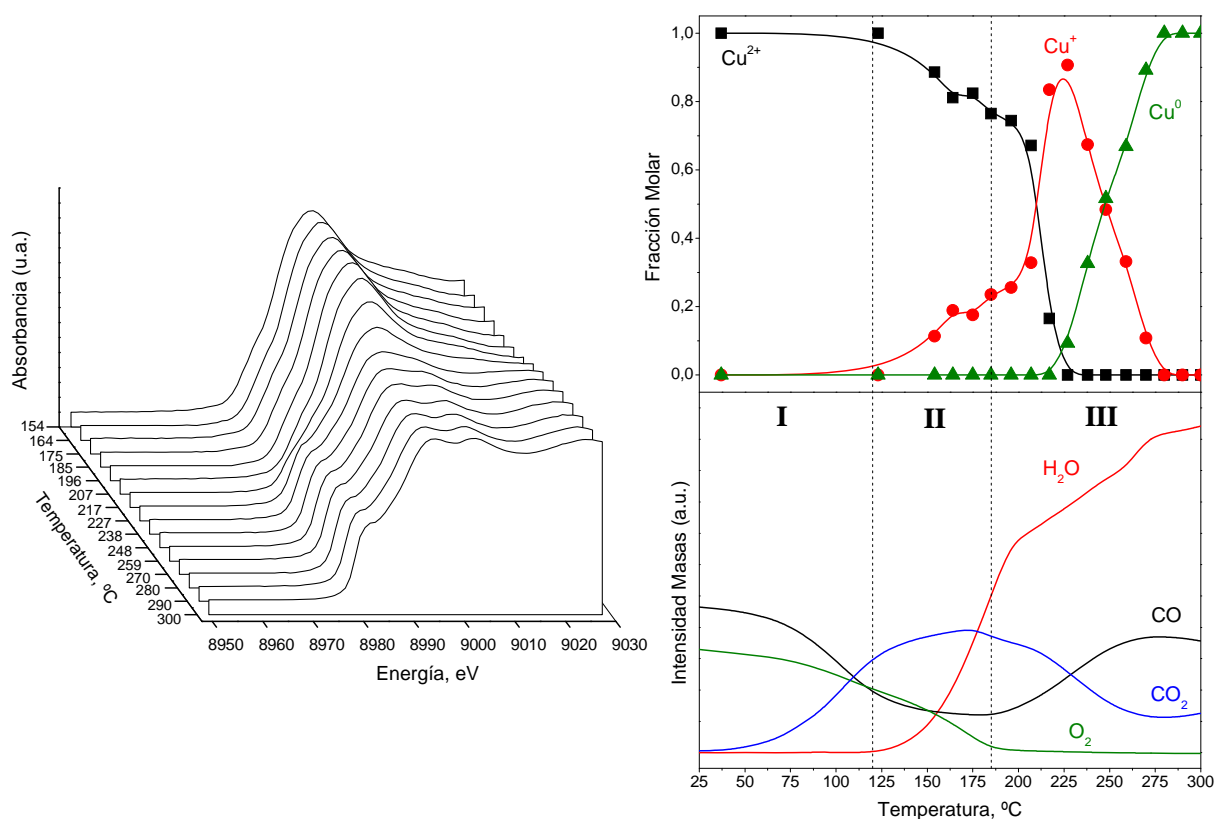


Figura 3.5.- Evolución de los gases de salida del reactor y evolución de las fases de cobre bajo mezcla de reacción CO-PROX (1% CO + 1,25% O₂ + 50% H₂ (balance de He) obtenidas mediante XANES sobre un catalizador de Ce_{0.8}Cu_{0.2}O₂ preparado por coprecipitación^(13, 15, 16).

Finalmente, puede observarse también una última zona a alta temperatura (región III), y de menor interés para la reacción CO-PROX, donde se produce un descenso de la actividad del catalizador que puede relacionarse con la sinterización del cobre en forma de especies Cu₂O o partículas de cobre metálico, procesos ambos que pueden contribuir en procesos de desactivación observados en este tipo de catalizadores a altas temperaturas^(26, 31).

El análisis conjunto de los experimentos DRIFTS y XANES nos indica que, mientras que la oxidación de CO se lleva a cabo de forma preferente en los sitios interfaciales entre los óxidos de Cu y Ce, la oxidación de H₂ aparentemente comienza cuando la reducción del cobre se extiende a zonas no interfaciales. Estos resultados, que sugieren la posibilidad de separar los sitios más activos para cada una de las dos principales reacciones involucradas (oxidación de CO y H₂), al menos hasta cierto punto ya que probablemente estas reacciones no puedan considerarse completamente independientes^(12, 28), pueden proporcionarnos una clave para modular el comportamiento bajo condiciones CO-PROX de este tipo de sistemas.

En base a los resultados descritos, se planteó el desarrollo de catalizadores inversos como posible alternativa para la reacción CO-PROX. En estos sistemas inversos, al contrario que en la clásica configuración directa donde se dispersaba óxido de cobre sobre ceria, son partículas grandes de óxido de cobre las que actúan como soporte para la ceria.

La hipótesis en la que se basa el desarrollo de este tipo de sistemas inversos consiste en tratar de modificar el comienzo de la oxidación de H_2 , desplazándolo a mayor temperatura, pues es de esperar que la reducibilidad de las partículas de óxido de cobre se disminuya con el aumento de su tamaño ^(32, 33), mientras que se pretende conseguir simultáneamente que el número y las propiedades de los sitios interfaciales de cobre-ceria se mantenga a buen nivel en estos sistemas inversos de modo que se siga consiguiendo una alta actividad en la oxidación de CO.

La motivación inicial, por tanto, en el desarrollo de los sistemas CeO_2/CuO se basa en su empleo como catalizadores para la reacción de oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en hidrógeno y, consecuentemente, la optimización de la síntesis de este tipo de sistemas se realizó en base a tal proceso (como se verá en los próximos apartados). Sin embargo, los buenos resultados obtenidos al emplear estas estructuras inversas CeO_2/CuO para la reacción de desplazamiento del gas de agua ^(34, 35), considerando también las grandes ventajas operativas que podría suponer emplear un mismo catalizador para los procesos WGS y CO-PROX, y el creciente interés en el desarrollo de sistemas compactos que combinen ambas reacciones en una única etapa ^(36, 37), nos llevaron a explorar también las propiedades de los citados sistemas inversos (una vez optimizados en cuanto a su formulación para la reacción CO-PROX) en la reacción de desplazamiento del gas de agua.

2.- OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS

2.1.- EFFECTO DE LA RELACIÓN Cu/Ce

Previamente al desarrollo de la presente Tesis Doctoral no se había planteado, hasta nuestro mejor saber y entender, la posibilidad de emplear catalizadores basados en combinaciones cobre-cerio en los que la fase de cobre, y no la de cerio, fuese la que actuase como soporte, ya no sólo para la reacción CO-PROX, sino para ningún otro proceso catalítico ⁽³⁸⁾.

Por ello, el primer paso en el proceso de optimización de catalizadores inversos para el proceso CO-PROX fue el de estudiar qué proporción Cu/Ce conducía a unos mejores resultados. En una primera aproximación se prepararon, mediante un método de microemulsiones inversas, tres catalizadores con relaciones atómicas Cu/Ce de 9/1, 7/3 y 5/5, de forma que se cubriese un amplio rango de composiciones. La caracterización de estos primeros catalizadores preparados nos permitirá, además, comprobar que el método de síntesis seleccionado conduce, efectivamente, a catalizadores con una estructura inversa, tal y como es nuestro objetivo.

Estos catalizadores se compararon en términos de actividad catalítica para el proceso CO-PROX (conversión de CO y selectividad frente a la oxidación de H₂) con un catalizador de referencia con una configuración clásica de cobre soportado sobre ceria. El sistema de referencia elegido fue un catalizador con un 1% en peso de cobre preparado por impregnación que presentaba un muy buen comportamiento, en términos tanto de actividad como de selectividad, para el proceso CO-PROX en base a trabajos anteriores ^(28, 39).

Los resultados obtenidos en estos ensayos de actividad catalítica nos permitirán señalar una proporción Cu/Ce inicial a partir de la cual poder afinar más en su optimización, además de permitirnos establecer una buena base para estudiar otros parámetros tales como la presencia de dopantes o las condiciones de calcinación de los precursores para obtener el catalizador final. Además, comparando estos resultados con los obtenidos para el catalizador de referencia, podremos confirmar si los catalizadores inversos tienen, de acuerdo a nuestra hipótesis de partida, potencial para mejorar los resultados obtenidos con sistemas clásicos de óxido de cobre soportado sobre ceria ⁽³⁸⁾.

2.1.1.- Caracterización

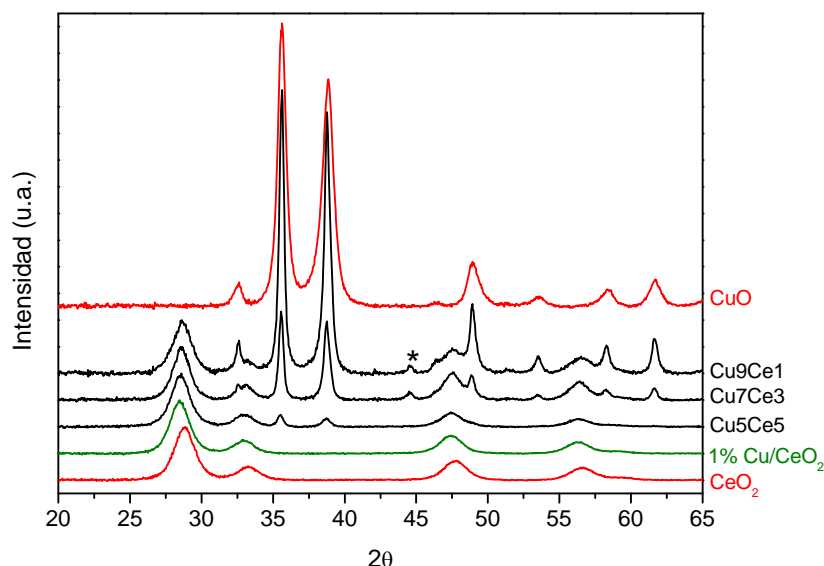
El área específica BET de los catalizadores inversos preparados, así como de las referencias de óxido de cerio y óxido de cobre puros y del catalizador con un 1% de cobre preparado por impregnación, se muestran en la Tabla 3.1.

Los óxidos de cobre y de cerio se prepararon también mediante un método de microemulsiones inversas, y para preparar el catalizador de 1% Cu/CeO₂ se empleó un método de impregnación a humedad incipiente sobre un óxido de cerio preparado también mediante el citado método de microemulsiones ^(15, 39).

<i>Catalizador</i>	<i>Área BET, m² g⁻¹</i>
<i>CeO₂</i>	<i>135</i>
<i>CuO</i>	<i>18</i>
<i>1% Cu/CeO₂</i>	<i>114</i>
<i>Cu5Ce5</i>	<i>113</i>
<i>Cu7Ce3</i>	<i>67</i>
<i>Cu9Ce1</i>	<i>25</i>

Tabla 3.1- Área BET de los catalizadores indicados.

Puede observarse cómo se produce una fuerte disminución del área específica de los catalizadores conforme aumenta la relación Cu/Ce, acorde con la relación de área específica entre las referencias de CeO₂ y CuO. El catalizador con una configuración directa preparado por impregnación de cobre sobre la ceria tiene una menor área superficial que el soporte no impregnado, probablemente debido a que el cobre se dispersa sobre la ceria cubriendo parcialmente los poros de la misma ⁽³⁹⁾.



*Figura 3.6.- Difractogramas de rayos X de los catalizadores indicados (El pico marcado por * que aparece en algunos difractogramas corresponde al portamuestras de níquel empleado para el análisis).*

De acuerdo con la información obtenida mediante difracción de rayos X, todos los catalizadores sintetizados se componen básicamente de una combinación de óxidos de cobre y cerio (Figura 3.6),

no detectándose otros picos a excepción de los correspondientes a la fase fluorita del CeO_2 , con grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ ⁽⁴⁰⁾, y a la fase tenorita del CuO , con grupo espacial C2/c ^(41, 42). Los resultados del análisis de los difractogramas obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño cristal CeO_2, nm</i>	<i>Tamaño cristal CuO, nm</i>	<i>Parámetro red (a) CeO_2, Å</i>	<i>Parámetros red CuO, Å</i>	<i>Ratio CuO/CeO_2 (nominal)</i>
CeO_2	5,3	-	5,422	-	-
CuO	-	12,1	-	$a = 4,665$ $b = 3,430$ $c = 5,115$	-
1% Cu/CeO_2	5,4	-	5,420	-	-
Cu5Ce5	5,5	16,9	5,419	$a = 4,671$ $b = 3,443$ $c = 5,131$	0,16 (1,0)
Cu7Ce3	6,9	25,3	5,416	$a = 4,689$ $b = 3,431$ $c = 5,136$	1,64 (2,3)
Cu9Ce1	5,7	25,5	5,415	$a = 4,702$ $b = 3,441$ $c = 5,149$	5,03 (9,0)

Tabla 3.2.- Parámetros químico-físicos obtenidos a partir del análisis de los difractogramas de rayos X (Figura 3.6) para los catalizadores indicados. La última columna muestra la relación atómica Cu/Ce obtenida de la cuantificación de las fases de CeO_2 y CuO en los difractogramas en comparación con la relación Cu/Ce nominal.

Se pueden apreciar, en primer lugar, importantes diferencias en el tamaño de cristal, obtenido mediante la ecuación de Scherrer para los dos componentes presentes en los catalizadores inversos. Mientras que la ceria presenta tamaños de cristal pequeños, en torno a los 6 nm, los tamaños de cristal observados en el óxido de cobre son bastante superiores y se encuentran entre los 16,9 nm para el catalizador Cu5Ce5 y los 25,5 nm para el catalizador Cu9Ce1 . Estos resultados sugieren que el objetivo de la síntesis, crear catalizadores donde partículas grandes de cobre actúen como soporte para cristales de menor tamaño de ceria, podría haberse conseguido con el método de preparación empleado.

Por otro lado, mientras que la impregnación con un 1% de cobre no produce variaciones significativas en los parámetros cristalográficos de la ceria, observándose simplemente un pequeño aumento del tamaño de cristal y una ligera contracción de la celdilla unidad ⁽²⁸⁾, la síntesis de catalizadores inversos sí provoca cambios cristalográficos más importantes en la ceria, especialmente

para relaciones $\text{Cu/Ce} \geq 7/3$, al aumentar de manera algo más pronunciada el tamaño de cristal y, especialmente al producirse una disminución más significativa del parámetro de red. Esta contracción en la celdilla unidad de la ceria, mayor conforme aumenta la relación atómica Cu/Ce en el catalizador, podría explicarse por un cierto grado de incorporación del cobre en la estructura fluorita de la ceria, teniendo en cuenta que el radio iónico de los cationes Cu^{2+} (0,73 Å) es significativamente menor al de los cationes Ce^{4+} (1,01 Å) ⁽⁴³⁾.

Cabe destacar, en todo caso, que el parámetro de red de la ceria obtenido para todos los catalizadores es superior al que cabría esperar para una estructura CeO_2 libre de defectos (5,411 Å); en este sentido, la generación de vacantes de oxígeno, con la consiguiente formación de cationes Ce^{3+} , de mayor tamaño que los cationes Ce^{4+} ⁽⁴³⁾, en cristales ceria de pocos nanómetros de tamaño, es un fenómeno conocido que resulta en la expansión de la estructura fluorita de la ceria ^(44, 45, 46).

En cuanto a los parámetros observados para los cristales de óxido de cobre, se puede observar una expansión de la celdilla con respecto a los parámetros observados para la referencia de óxido de cobre, mayor conforme aumenta la relación Cu/Ce , que podría explicarse, análogamente a lo comentado para la red de la ceria, por cierto grado de incorporación de la ceria en la estructura del cobre o como consecuencia de efectos de tamaño de cristal ⁽⁴⁷⁾. El tamaño de cristal también es mayor en los catalizadores inversos, lo que podría deberse al suave calentamiento que se realiza durante la síntesis con el objetivo de precipitar el cobre y formar el óxido de cobre en la propia microemulsión, que podría provocar una mayor agregación del mismo durante la síntesis.

Finalmente podemos observar que el ratio CuO/CeO_2 detectado mediante difracción de rayos X es muy inferior al nominal y, puesto que mediante análisis químico se ha comprobado que la proporción real entre ambos elementos es bastante próxima a la nominal (datos no mostrados), podemos concluir que hay un elevado porcentaje de cobre que no se observa mediante difracción de rayos X. Parte de este cobre no visible mediante difracción podría explicarse mediante la citada incorporación del cobre a la estructura fluorita de la ceria, pero debido a la gran cantidad de cobre no detectado de este modo, debemos asumir que un porcentaje importante de éste se encuentra en forma amorfa en los catalizadores inversos.

La configuración inversa del catalizador con relación atómica $\text{Cu/Ce} = 7/3$, que como se verá en el en el próximo apartado fue el que mostró mejores resultados en términos conjuntos de actividad y selectividad en los ensayos de actividad catalítica, se confirmó mediante microscopía electrónica de transmisión. Así, la imagen TEM de alta resolución, que se muestra en la Figura 3.7 ⁽³⁸⁾, permite apreciar de forma evidente varias partículas de CeO_2 de un tamaño aproximado de 5 nm, soportadas sobre una partícula mucho más grande de CuO .

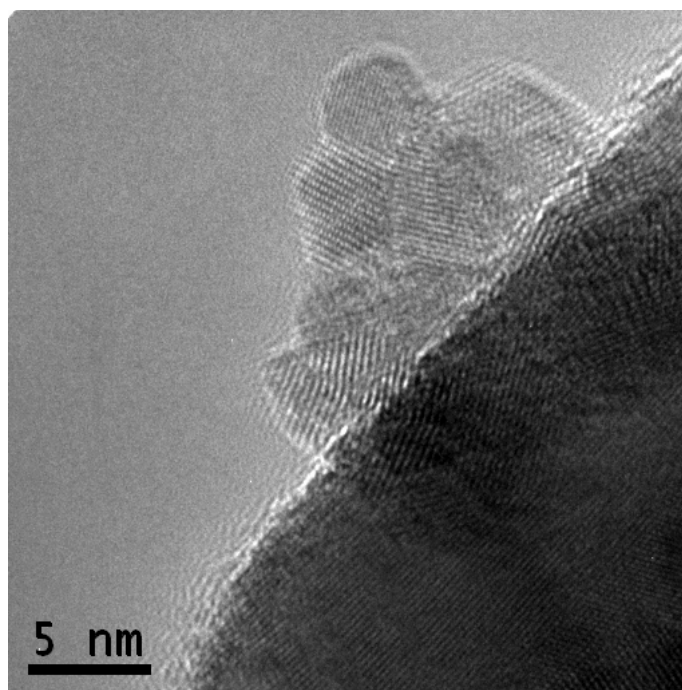


Figura 3.7.- Imagen TEM de alta resolución representativa del catalizador Cu₇Ce₃ donde se observan varias nanopartículas de CeO₂ soportadas sobre una partícula de CuO ⁽³⁸⁾.

2.1.2.- Actividad catalítica

Se realizó una primera serie de ensayos de actividad catalítica para todos los catalizadores inversos preparados hasta este punto, así como para los diferentes catalizadores de referencia (óxidos de cobre y cerio, así como para el catalizador clásico de 1% de cobre impregnado sobre cerio). La composición de la mezcla reactiva fue en todo caso de 1% CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂ (balance de He) y la velocidad espacial empleada de aproximadamente 40000 h⁻¹.

En todos los casos aquí analizados los únicos productos de reacción observados fueron CO₂ y H₂O; en base a los resultados experimentales y de acuerdo con análisis previos en sistemas de este tipo ^(28, 48) (la actividad relacionada con el equilibrio WGS es relativamente pequeña bajo las condiciones experimentales empleadas), podemos establecer que prácticamente las únicas reacciones presentes durante los ensayos de actividad fueron las combustiones de CO e H₂. En base a esto y considerando los métodos de detección empleados, pueden determinarse los valores de conversión y selectividad, de manera similar a lo realizado en otros trabajos ^(12, 30, 39) según las siguientes ecuaciones:

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^E - F_{O_2}^S}{F_{O_2}^E} * 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^E - F_{CO}^S}{F_{CO}^E} * 100 \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$S_{CO_2} = \frac{X_{CO}}{\lambda \cdot X_{O_2}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde X y S son los porcentajes de conversión y selectividad (porción de oxígeno que reacciona con el CO para dar CO₂), respectivamente, F es el flujo molar (con superíndices E = Entrada y S = Salida) del gas indicado por los subíndices correspondientes y λ es la proporción entre el oxígeno introducido en la corriente de entrada y el estequiométricamente necesario (considerando una selectividad del 100%) para eliminar la totalidad del CO. En las condiciones experimentales empleadas (1% CO y 1,25% O₂), λ tiene un valor de 2,5.

Los resultados de conversión de CO y selectividad a CO₂ obtenidos en estos ensayos de actividad se muestran en la Figura 3.8.

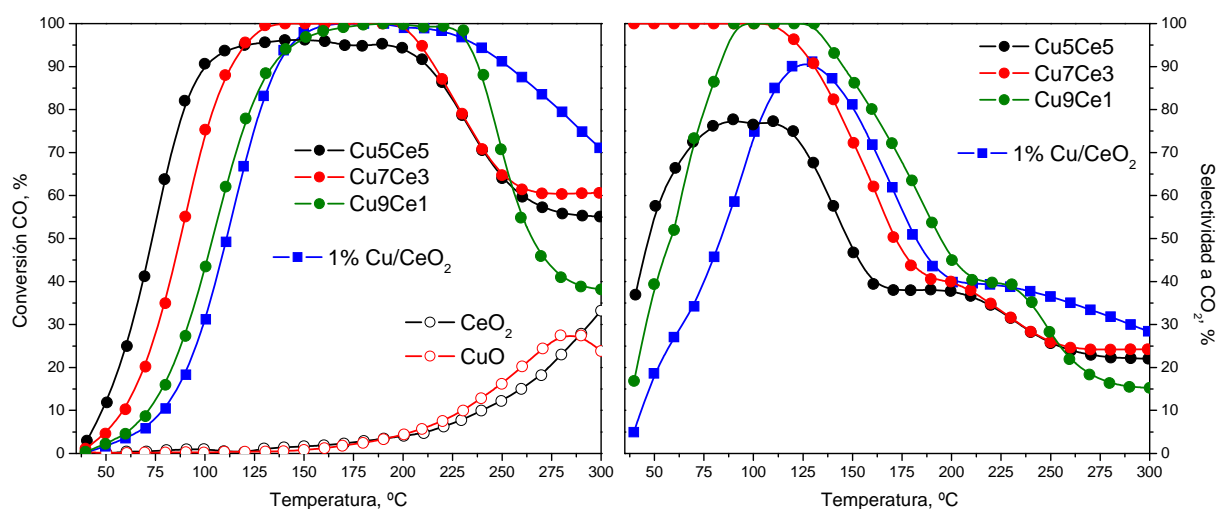


Figura 3.8.- Conversión de CO (izquierda) y selectividad a CO₂ (derecha) durante los ensayos de actividad catalítica bajo 1% CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂ (balance de He) para los catalizadores indicados.

Podemos observar cómo la actividad para la oxidación de CO es muy baja en el rango de temperaturas estudiado para los óxidos de cobre o cerio, lo que pone de manifiesto que es la fuerte interacción sinérgica entre ambos componentes ^(10, 49, 50) la responsable de la elevada actividad en la oxidación de CO que se observa en el resto de catalizadores estudiados.

Todos los catalizadores inversos alcanzan altos valores de actividad en la oxidación de CO, estando el catalizador Cu9Ce1 (que es el catalizador inverso que consigue una menor actividad) aproximadamente al mismo nivel que el catalizador de referencia 1% Cu/CeO₂. Puede establecerse una correlación entre la proporción Cu/Ce de los catalizadores inversos y la actividad en la oxidación de CO, de forma que conforme aumenta la relación Cu/Ce, la actividad disminuye; esto puede relacionarse con la disminución del área superficial de los catalizadores al aumentar la relación Cu/Ce.

Sin embargo, a pesar de que el catalizador Cu5Ce5 es el más activo en términos de temperatura de inicio de oxidación de CO, no se llegan a alcanzar sobre éste conversiones de CO del 100%, valores que sí son alcanzados por el resto de catalizadores. Esto podría ser debido a la existencia de un camino de *bypass* de los reactivos en ese experimento concreto. Sin embargo, el análisis del nivel de conversión de oxígeno obtenido en cada caso (no mostrado) no apunta en ese sentido. Más bien, los datos apuntan a la imposibilidad de alcanzar el máximo nivel de conversión de CO en ese catalizador como consecuencia de su alta actividad para la reacción competidora de oxidación de hidrógeno. Esto queda reflejado en los datos de selectividad a CO₂ también mostrados en la Figura 3.6. En este sentido, parecen producirse mejoras en los niveles de selectividad observados para los catalizadores inversos con relaciones Cu/Ce $\geq 7/3$, lo que se observa de forma más evidente en la Figura 3.9, en la que se representa la selectividad a CO₂ en función de la conversión de CO. En particular, el sistema Cu7Ce3 destaca en este sentido en términos de balance óptimo entre grados de conversión de CO y selectividad a CO₂.

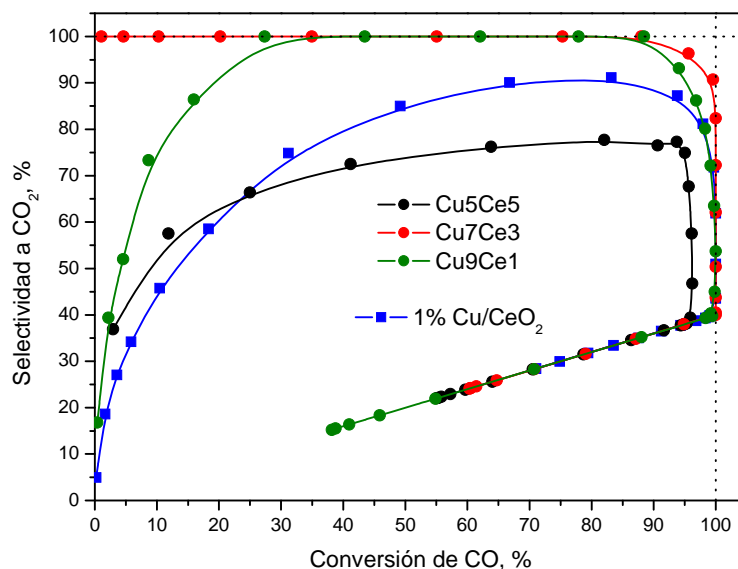


Figura 3.9.- Relación entre conversión de CO y selectividad a CO₂ bajo 1% CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂ (balance de He) para los catalizadores indicados.

Podemos concluir, tras el análisis de los ensayos de actividad catalítica, que los catalizadores inversos, cuya estructura de partículas nanométricas de CeO_2 soportadas sobre partículas relativamente grandes de CuO ha sido confirmada según los resultados de XRD y TEM, muestran un gran potencial para su aplicación en la reacción CO-PROX, alcanzando niveles de conversión de CO y selectividad frente a la oxidación de H_2 comparables, e incluso superiores en algún caso, a los obtenidos sobre un catalizador de referencia que puede considerarse optimizado en cuanto a su formulación según trabajos previos.

En base a los resultados obtenidos, tomaremos como punto de partida una relación Cu/Ce de 7/3, ya que, según se ha mencionado, parece ser la relación que optimiza las propiedades del catalizador para su aplicación en la reacción CO-PROX.

2.2.- EFECTO DEL DOPAJE DE LA FASE DE COBRE

Una vez seleccionada una relación Cu/Ce que optimiza, en una primera aproximación, las propiedades de este tipo de sistemas para la reacción CO-PROX, el siguiente paso consistió en analizar el efecto del dopaje de la fase de cobre con una serie de metales de transición ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$ y Sn), en una relación $\text{Cu}/\text{M} = 9/1$ manteniendo, en todos los casos, una relación $(\text{Cu}+\text{M})/\text{Ce} = 7/3$. Dichos dopantes fueron seleccionados en base a las buenas prestaciones observadas para reacciones de oxidación (en particular de CO) de sistemas análogos que combinan cobre con dichos dopantes ^(51, 52, 53, 54, 55, 56, 57).

2.2.1.- Caracterización

Todos los catalizadores se sometieron a análisis químico mediante ICP-AES, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 3.3. Puede observarse cómo la relación atómica Cu/Ce en el caso del catalizador Cu_7Ce_3 , 7,3/3, se aproxima bastante a la teórica, mientras que en todos los catalizadores en los que se ha dopado la fase de cobre esta relación es menor (entre 6,1 y 6,3), lo que sugiere que la introducción de estos metales en la microemulsión afecta en cierta medida al proceso de precipitación del cobre. La relación atómica entre cobre y metal dopante, Cu/M, es en todos los casos superior a 9, lo que indica que no se consigue introducir la totalidad del metal dopante en el catalizador, siendo este efecto más acusado en el caso del Sn y, sobre todo, del Mn.

<i>Catalizador</i>	<i>Cu</i> (%wt.)	<i>Ce</i> (%wt.)	<i>Zn</i> (%wt.)	<i>Mn</i> (%wt.)	<i>Co</i> (%wt.)	<i>Sn</i> (%wt.)	<i>(Cu+M)/Ce</i> (at.) (x3)	<i>Cu/M</i> (at.)
<i>Cu7Ce3</i>	38,4	34,8	-	-	-	-	7,3	-
<i>(Cu9Zn1)7Ce3</i>	34,2	40,0	3,5	-	-	-	6,3	10,2
<i>(Cu9Mn1)7Ce3</i>	33,0	38,0	-	1,9	-	-	6,1	14,8
<i>(Cu9Co1)7Ce3</i>	34,1	39,6	-	-	3,2	-	6,3	10,0
<i>(Cu9Sn1)7Ce3</i>	31,4	35,4	-	-	-	4,6	6,3	12,9

Tabla 3.3.- Proporción en peso de los diferentes elementos presentes en los catalizadores indicados y relación atómica $(Cu+M)/Ce$ y Cu/M en base a resultados de análisis químico mediante ICP-AES.

El área BET de los catalizadores aumenta cuando se introduce un segundo metal, excepto en el catalizador dopado con Zn, donde se mantiene aproximadamente igual, especialmente en el caso de Sn y Mn, tal y como puede observarse en la Tabla 3.4. Los difractogramas de rayos X son muy similares en todos los casos en cuanto a los picos detectados, sólo observándose aquellos correspondientes a la fase fluorita del CeO_2 y tenorita del CuO , no apreciándose en ningún caso picos atribuibles a fases de Mn, Sn, Zn o Co; la Figura 3.10 muestra como ejemplo el difractograma de la muestra $(Cu9Zn1)7Ce3$.

<i>Catalizador</i>	<i>Área BET,</i> <i>m² g⁻¹</i>	<i>Tamaño</i> <i>cristal</i> <i>CeO₂, nm</i>	<i>Tamaño</i> <i>cristal</i> <i>CuO, nm</i>	<i>Parámetro</i> <i>red (a)</i> <i>CeO₂, Å</i>	<i>Parámetros</i> <i>red CuO, Å</i>	<i>Ratio atóm.</i> <i>Cu/Ce</i> <i>(ICP-AES)</i>
<i>Cu7Ce3</i>	67	6,9	25,3	5,416	<i>a</i> = 4,689 <i>b</i> = 3,431 <i>c</i> = 5,136	1,64 (2,4)
<i>(Cu9Zn1)7Ce3</i>	64	5,4	13,7	5,416	<i>a</i> = 4,673 <i>b</i> = 3,432 <i>c</i> = 5,153	0,57 (2,1)
<i>(Cu9Mn1)7Ce3</i>	100	5,4	16,9	5,422	<i>a</i> = 4,700 <i>b</i> = 3,429 <i>c</i> = 5,135	0,57 (2,0)
<i>(Cu9Co1)7Ce3</i>	95	5,4	12,1	5,419	<i>a</i> = 4,697 <i>b</i> = 3,436 <i>c</i> = 5,141	0,92 (2,1)
<i>(Cu9Sn1)7Ce3</i>	78	5,4	20,8	5,415	<i>a</i> = 4,698 <i>b</i> = 3,450 <i>c</i> = 5,152	0,57 (2,1)

Tabla 3.4.- Área BET y resultados obtenidos a partir del análisis de los difractogramas de rayos X para los catalizadores indicados. La última columna muestra la relación atómica Cu/Ce obtenida de la cuantificación de las fases de CeO_2 y CuO en los difractogramas en comparación con el dato obtenido mediante análisis químico.

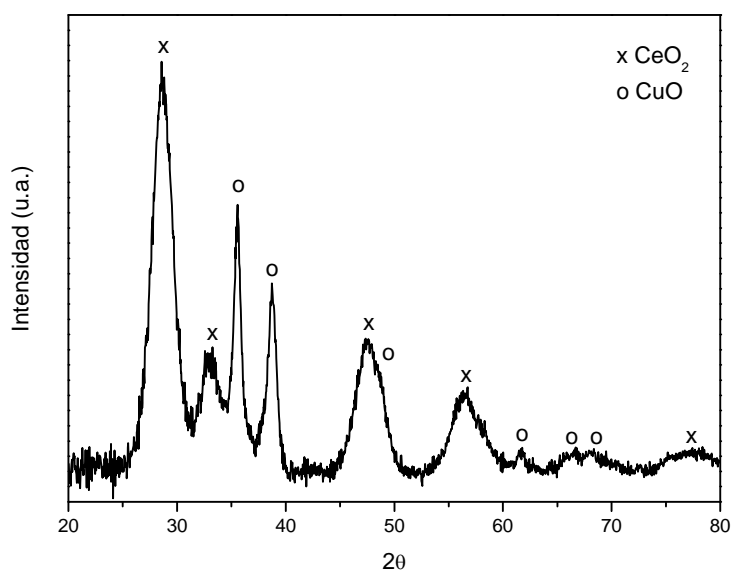


Figura 3.10.- Difractograma de rayos X del catalizador $(Cu_9Zn_1)_7Ce_3$.

Los resultados obtenidos a partir del análisis de los difractogramas de rayos X (Tabla 3.4) muestran, en primer lugar, cómo la introducción de un metal dopante en el soporte provoca una disminución de los tamaños de cristal de las fases de cerio y cobre.

En el caso de la ceria, la ligera disminución del tamaño de cristal producida es independiente de cuál sea el dopante, mientras que en el caso del cobre los resultados son más dispares, siendo el Zn y el Co los que provocan una más drástica reducción del tamaño de cristal, mientras que ésta es más leve cuando el metal introducido es Sn.

El parámetro de red de la ceria muestra, en general, una expansión respecto al catalizador no dopado, excepto cuando el metal dopante es Sn, en el que se produce una ligera contracción. La celdilla unidad de la fase de cobre experimenta también una expansión respecto al catalizador no dopado, lo que podría explicarse por la incorporación de los dopantes a la red tenorita del cobre, ya que los radios iónicos de todos los dopantes considerados son mayores al del Cu^{2+} ⁽⁴³⁾.

Otro dato a destacar es la drástica reducción de la cantidad de cobre detectado mediante difracción de rayos X al introducir cualquier metal dopante, lo que sugiere que la incorporación de este segundo metal provoca un importante aumento del porcentaje de cobre que se encuentra en forma amorfa en el catalizador.

2.2.2.- Ensayos *Operando*-DRIFTS

Para explorar los procesos que tienen lugar sobre la superficie del catalizador durante la reacción CO-PROX, a la vez que para determinar el efecto que tiene sobre la actividad de la reacción la introducción de los dopantes considerados, se han realizado experimentos *Operando*-DRIFTS empleando una mezcla de reacción compuesta de 1% CO, 1,25% O₂ y 50% H₂ (balance de He) con una velocidad espacial de aproximadamente 40000 h⁻¹.

En la Figura 3.11 se muestran los espectros obtenidos para el catalizador (Cu₉Mn₁)₇Ce₃ a diferentes temperaturas de reacción bajo mezcla CO-PROX; no existieron grandes diferencias, en términos del tipo de bandas observadas, en los resultados obtenidos para el resto de catalizadores. Al igual que para los catalizadores clásicos de cobre soportado sobre ceria ^(13, 15, 16), se detectan bandas en tres zonas espectrales diferenciadas.

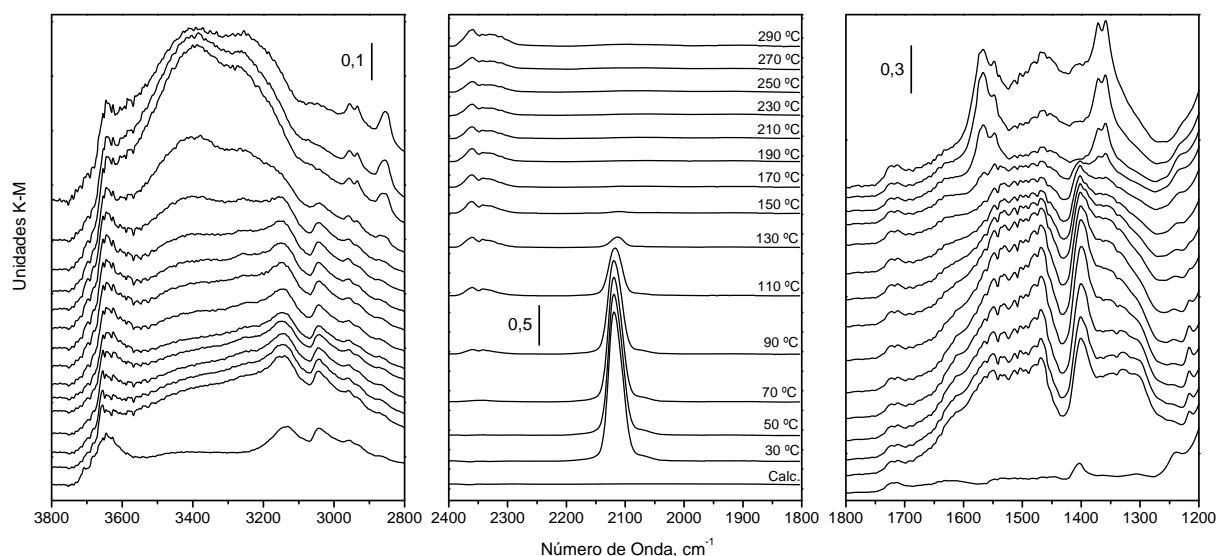


Figura 3.11.- Espectros DRIFTS obtenidos durante reacción CO-PROX sobre el catalizador (Cu₉Mn₁)₇Ce₃ a las temperaturas indicadas; el espectro de abajo corresponde al obtenido antes de introducir la mezcla de reacción.

En la zona de 3800 a 3000 cm⁻¹ aparecen las bandas debidas a especies hidroxilo ^(17, 18); esta zona está dominada en todos los casos por una banda ancha, que se extiende en la práctica totalidad del rango, atribuible a hidroxilos asociados mediante puentes de hidrógeno. En los catalizadores dopados con Sn y con Mn se observan unas bandas más estrechas a 3720-3600 cm⁻¹ que corresponden a especies hidroxilo aisladas y que no aparecen en el resto de catalizadores. Se observa un aumento en la intensidad en todo el rango de hidroxilos conforme aumenta la temperatura, de acuerdo con la evolución de la reacción de oxidación de H₂.

La zona entre 1700 y 1200 cm^{-1} muestra bandas atribuibles a diferentes especies carbonato ^(18, 19, 20). Las bandas más intensas detectadas en esta zona para el catalizador dopado con Mn se sitúan a 1554 y 1330 cm^{-1} (correspondientes a carbonatos bidentados), 1612, 1398 y 1217 cm^{-1} (correspondientes, junto a una banda a aproximadamente 3620 cm^{-1} , a especies bicarbonato) y 1468 cm^{-1} (correspondiente a carbonatos polidentados); en el resto de catalizadores se observan bandas muy similares. La principal diferencia en esta zona del espectro, además de una mayor intensidad de las bandas para los catalizadores con Mn y Sn, es la presencia, en los catalizadores dopados con Mn y Co, de especies formiato, que presentan bandas, para el catalizador con Mn, a 1566, 1360 y 2856 cm^{-1} ^(19, 20); estas bandas aparecen sólo a partir de 200 °C.

Se ha centrado una mayor atención en el análisis de la zona intermedia del espectro DRIFTS, donde aparecen las especies carbonilo, teniendo en cuenta la alta relevancia que las características de estas especies tienen para explicar la actividad de este tipo de sistemas ^(13, 28), según se comentó anteriormente. La posibilidad de que aparezcan en esta zona contribuciones debidas a transiciones electrónicas de especies Ce^{3+} , que dan lugar a bandas anchas que pueden solapar con la banda de carbonilos ⁽⁵⁸⁾, se ha descartado en base a las similitudes encontradas entre los resultados aquí obtenidos y trabajos detallados en los que no se encontró ningún indicio de estas especies en un catalizador CuO/CeO_2 sometido a experimentos de intercambio isotópico ^{12}CO - ^{13}CO durante experimentos TPR-DRIFTS ⁽²¹⁾. Debe notarse, además, que estas bandas debidas a Ce^{3+} no se observan ni siquiera a altas temperaturas, cuando el grado de reducción del catalizador es más elevado ⁽¹³⁾ bajo condiciones en las que no hay ninguna banda de carbonilos con la que pueda solapar debido a la limitada estabilidad térmica de éstos (Figura 3.11), de acuerdo también con los resultados anteriormente mostrados a este respecto.

Si se analiza la banda de carbonilos que aparece tras contacto de la mezcla CO-PROX con cualquiera de los catalizadores, se puede observar que ésta se compone de dos contribuciones. En el catalizador Cu_7Ce_3 estas bandas aparecen a una frecuencia de 2114 y 2102 cm^{-1} , mientras que en los catalizadores en los que se ha introducido un segundo metal las bandas aparecen ligeramente desplazadas hacia el azul y son algo más anchas; cuando se introduce Mn o Sn aparece una tercera banda, como puede verse en la Figura 3.12, más pequeña y ancha, centrada alrededor de 2070 cm^{-1} .

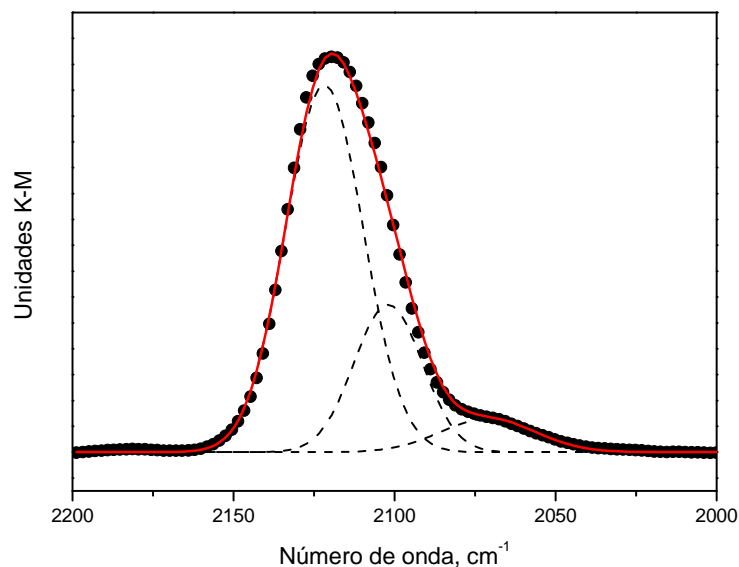


Figura 3.12.- Ajuste de la banda de carbonilo obtenida bajo mezcla CO-PROX a temperatura ambiente para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Sn}_1)_7\text{Ce}_3$; nótese que se ha restado la contribución de $\text{CO}_{(g)}$ para el análisis.

De las dos contribuciones principales (entre 2120 y 2100 cm^{-1}) que aparecen en todos los catalizadores, la de mayor número de onda puede atribuirse a especies carbonilo adsorbidas sobre cobre parcialmente oxidado (Cu^+-CO) en base a trabajos previos, teniendo en cuenta su relativamente alta estabilidad térmica, así como los desplazamientos isotópicos observados en los mencionados experimentos ^{12}CO - ^{13}CO TPR-DRIFTS^(13, 21, 28).

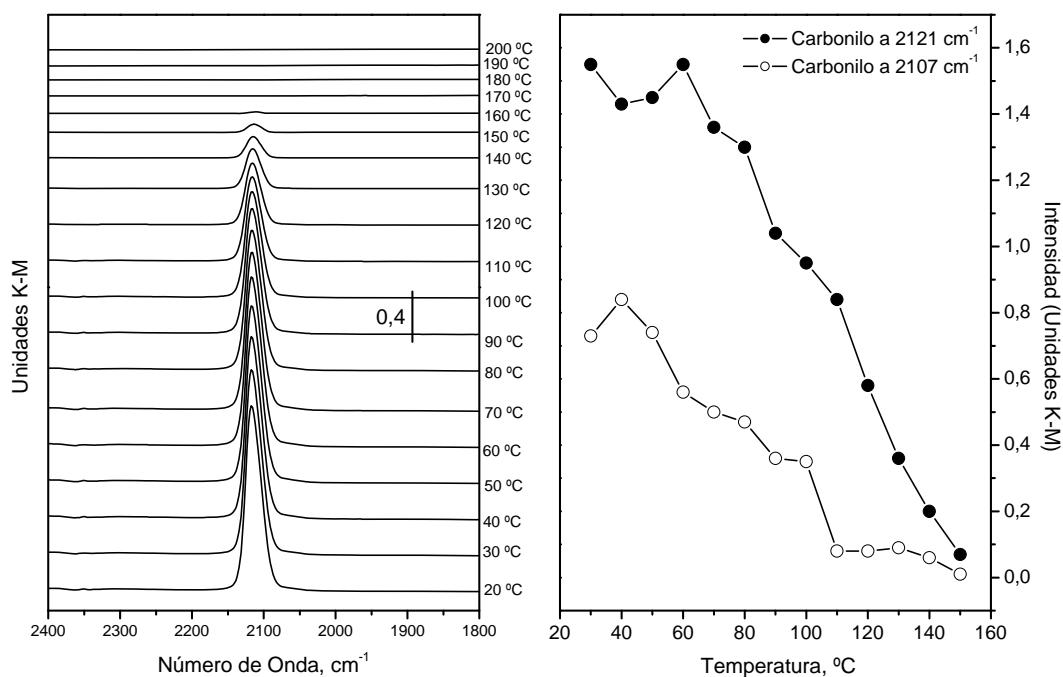


Figura 3.13.- Espectros DRIFTS obtenidos bajo flujo de gas inerte (He) a las temperaturas indicadas tras absorción de CO sobre el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Co}_1)_7\text{Ce}_3$ (Izquierda). Evolución de la intensidad de las bandas de carbonilo observadas en función de la temperatura (Derecha).

Pueden surgir algunas dudas respecto a la asignación de la banda que aparece a menor número de onda, pues su baja frecuencia puede sugerir que esté relacionada con especies carbonilo adsorbidas sobre cobre metálico; sin embargo, en un experimento de desorción a temperatura programada estos carbonilos presentaron una estabilidad térmica muy similar a la observada en los carbonilos de mayor frecuencia, en la Figura 3.13 se muestran los resultados obtenidos para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Co}_1)_7\text{Ce}_3$, por lo que es razonable atribuir a estas bandas un centro de adsorción donde el cobre se encuentra parcialmente reducido ya que los carbonilos de cobre metálico suelen eliminarse muy fácilmente, simplemente bajo una corriente de gas inerte a temperatura ambiente ⁽²³⁾.

En cualquier caso, el fuerte desplazamiento hacia menor número de onda de las bandas asignadas a Cu^+-CO en comparación con las observadas para Cu_2O ⁽⁵⁹⁾, junto con su relativa resistencia a la desorción, sugieren un fuerte componente de enlace por retrodonación π , de acuerdo con el esquema generalmente empleado de enlace directo σ y enlace por retrodonación π para explicar la frecuencia de las bandas de carbonilo en este tipo de sistemas ^(22, 59, 60).

Si analizamos la evolución de los gases a la salida de la celda DRIFTS durante la reacción CO-PROX (Figura 3.14) podemos observar que la oxidación de CO comienza en el catalizador Cu_7Ce_3 alrededor de los 65 °C, y cómo la introducción de un segundo metal en el óxido de cobre provoca que esta reacción comience a menor temperatura, alrededor de los 55 °C, excepto en el caso del catalizador con Zn, en el que no se observan diferencias significativas en la evolución del monóxido de carbono ⁽⁶¹⁾.

La oxidación de CO, con la consiguiente producción de CO_2 , es la única reacción que se produce hasta que se empieza a observar la producción de H_2O , indicando el comienzo de la oxidación del H_2 , esta reacción comienza a producirse alrededor de los 175 °C para el catalizador no dopado y aproximadamente a la misma temperatura cuando se introduce Zn. Sin embargo, cuando el catalizador contiene Mn, Sn o Co, la oxidación de H_2 comienza a menor temperatura, siendo este efecto más acusado en los dos últimos casos.

Deben hacerse notar ciertas irregularidades en la evolución de CO_2 , apareciendo ciertos máximos relativos que no se corresponden con la evolución del CO y que estarían relacionados con procesos de descomposición de carbonatos.

Por otro lado, sólo se detectó la presencia de CH_4 , producido mediante la reacción de metanación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) en el catalizador dopado con cobalto, a partir de los 250 °C, de acuerdo con otros resultados en literatura ⁽⁶²⁾.

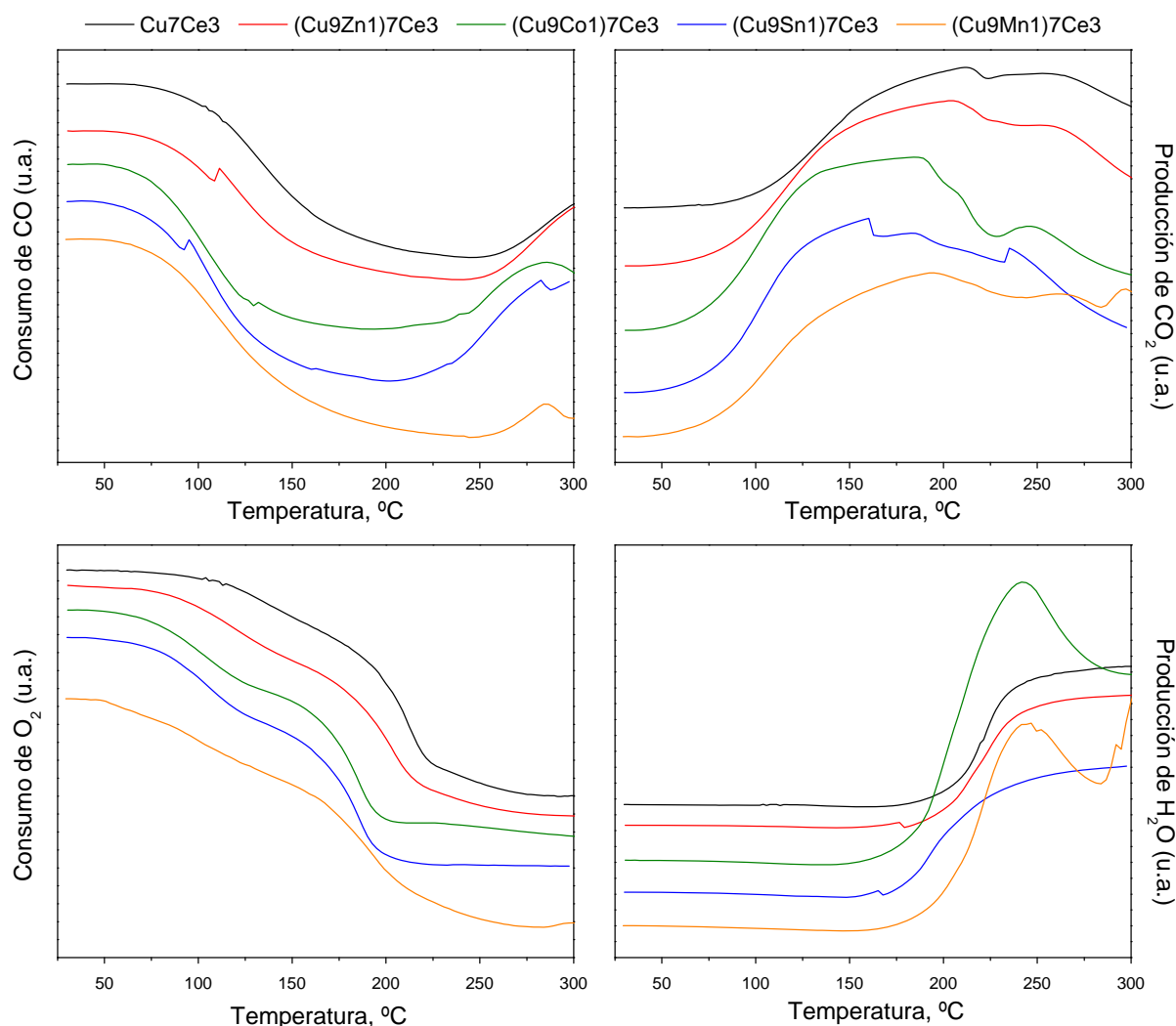


Figura 3.14.- Evolución de los gases indicados en el curso de la reacción CO-PROX en los ensayos Operando-DRIFTS.

Como ya se ha comentado, trabajos previos de nuestro grupo de investigación mediante Operando-DRIFTS-MS realizados sobre catalizadores basados en Cu/Ce mostraron que la oxidación preferencial de CO en este tipo de sistemas depende de la magnitud del proceso inicial de reducción en la interfase CuO-CeO₂ a baja temperatura, mientras que la actividad en la oxidación de H₂ se relaciona con la propagación de esta reducción al resto de la partícula de CuO ⁽¹³⁾. La magnitud de estos procesos redox determina, por tanto, la actividad de oxidación los sistemas, sugiriendo que los sitios activos para estas reacciones están relacionados con especies de Cu parcialmente reducido, siendo el papel de la ceria básicamente el de promotor de esta reducción ⁽¹³⁾.

El proceso de reducción interfacial a baja temperatura, responsable de la generación de sitios activos para la oxidación de CO, no puede observarse generalmente siguiendo la evolución de los gases tras la introducción de éstos en el reactor, pues al tratarse de un consumo relativamente pequeño (afectando sólo a los sitios interfaciales) habitualmente es muy difícil de diferenciar de las

fluctuaciones producidas por el simple equilibrado de los gases; sin embargo, podemos tener una idea, al menos cualitativa, de la magnitud del mismo a través de la intensidad del pico de carbonilos de $\text{Cu}^+\text{-CO}$ que se produce tras un primer contacto de la mezcla de reacción con el catalizador. Los catalizadores más activos en este caso son aquellos en los que se ha introducido Co, Sn y Mn, y puede observarse como son también los que presentan un pico de carbonilo más intenso (Figura 3.15), aunque en el caso del catalizador con Co la diferencia con el catalizador sin dopar es muy pequeña.

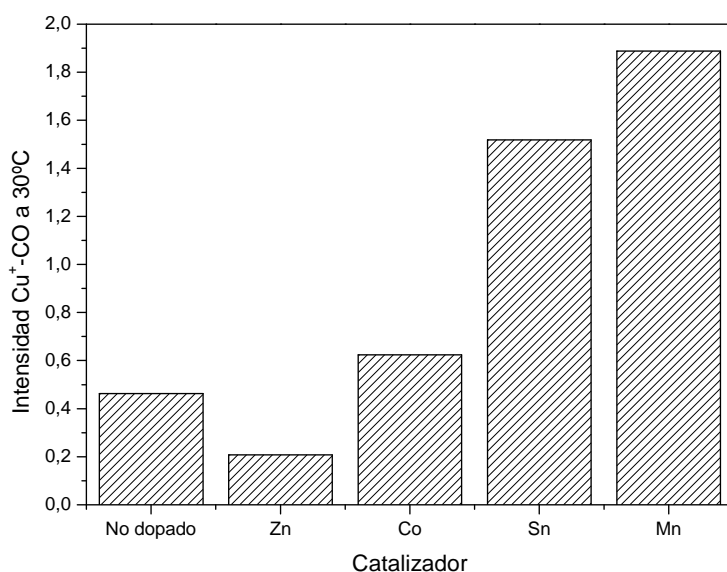


Figura 3.15.- Intensidad de los carbonilos detectados bajo condiciones CO-PROX a 30°C en los catalizadores indicados.

Tras el análisis de los resultados DRIFTS-MS, se decide continuar la optimización de estos sistemas considerando los catalizadores dopados con Zn o Mn, así como el catalizador no dopado, descartando los catalizadores dopados con Sn o Co debido a su elevada promoción de la actividad en la oxidación de H_2 y/o a la presencia de actividad no deseada de metanación en el caso del catalizador con cobalto.

2.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA Y ATMÓSFERA DE CALCINACIÓN

Como apartado final en el proceso de optimización de la síntesis de catalizadores inversos se analizó el efecto que tienen la temperatura y atmósfera de calcinación en la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores para la oxidación preferencial de CO.

Previamente a este análisis, se realizó un segundo proceso de optimización de la formulación de este tipo de catalizadores en base a los experimentos de actividad catalítica, en los que se ensayaron

otras relaciones Cu/Ce (6/4 y 8/2) y Cu/M (8/2 y 9,5/0,5), en torno a la anteriormente encontrada como óptima.

De acuerdo a los resultados obtenidos con anterioridad, la actividad para la oxidación de CO disminuye conforme aumenta la relación Cu/Ce en la formulación del catalizador, en buena correlación con la disminución del área específica de los mismos (datos no mostrados); paralelamente, se produce también un aumento de la selectividad al aumentar la relación Cu/Ce, puesto de manifiesto por el desplazamiento a mayor temperatura del inicio de la oxidación de H₂ (Figura 3.16).

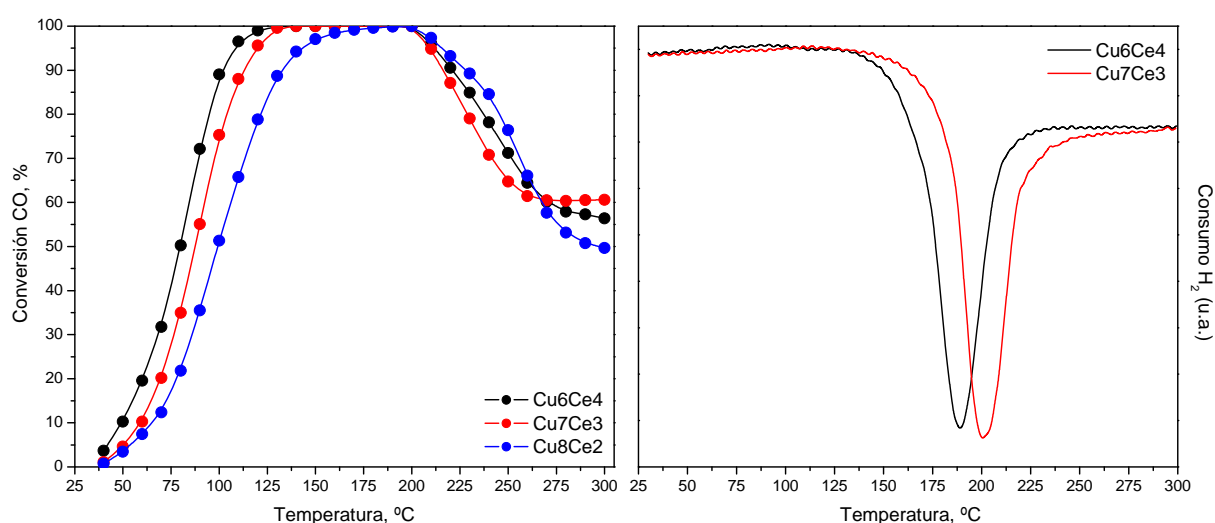


Figura 3.16.- Conversión de CO (izquierda) y consumo de H₂ (derecha) durante los ensayos de actividad catalítica bajo 1% CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂ (balance de He) para los catalizadores indicados.

De forma global, los catalizadores con relaciones Cu/Ce de 6/4 y 7/3 son los que obtienen unos mejores resultados, siendo el primero más activo y el segundo más selectivo. Finalmente se elige el catalizador Cu6Ce4 por ser el que consigue una mayor ventana de conversión total de CO.

En cuanto al dopaje de la fase de cobre, tanto empleando Zn como Mn y siempre considerando una relación Cu/Ce de 6/4, los catalizadores con una relación Cu/M de 9/1 son los que obtienen mejores resultados en términos de actividad catalítica (datos no mostrados). Esto podría simplemente deberse a la variación del área superficial específica de estos catalizadores, ya que al dopar el cobre con Zn o Mn en una relación de 9/1 no se produce una variación significativa de este parámetro respecto al catalizador no dopado, sin embargo, cuando la relación Cu/M es menor (8/2) o mayor (9,5/0,5) se produce una disminución del área específica del catalizador (Tabla 3.5).

De acuerdo a estos resultados, los catalizadores que presentaron mejores propiedades catalíticas a nivel global fueron (Cu9Zn1)6Ce4 y (Cu9Mn1)6Ce4; estos catalizadores, y el correspondiente catalizador no dopado, Cu6Ce4, se seleccionaron para el estudio de parámetros de preparación

como la temperatura y atmósfera de calcinación ⁽⁶³⁾. Cabe mencionar a este respecto la enorme relevancia del control de estos parámetros para la obtención de propiedades catalíticas óptimas en catalizadores óxidos ⁽⁶⁴⁾.

Relación Cu/M	Área BET, m ² g ⁻¹	
	Zn	Mn
9,5/0,5	74	77
9/1	99	101
8/2	85	86
No Dopado	98	

Tabla 3.5.- Área BET en función de la relación Cu/M.

2.3.1.- Caracterización

Para poder seleccionar el rango de temperaturas de calcinación a aplicar a los catalizadores se realizaron, tras el paso inicial de secado a 100 °C incluido en la preparación, experimentos de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetrías de Barrido Diferencial (DSC) tanto en atmósfera de aire como de helio.

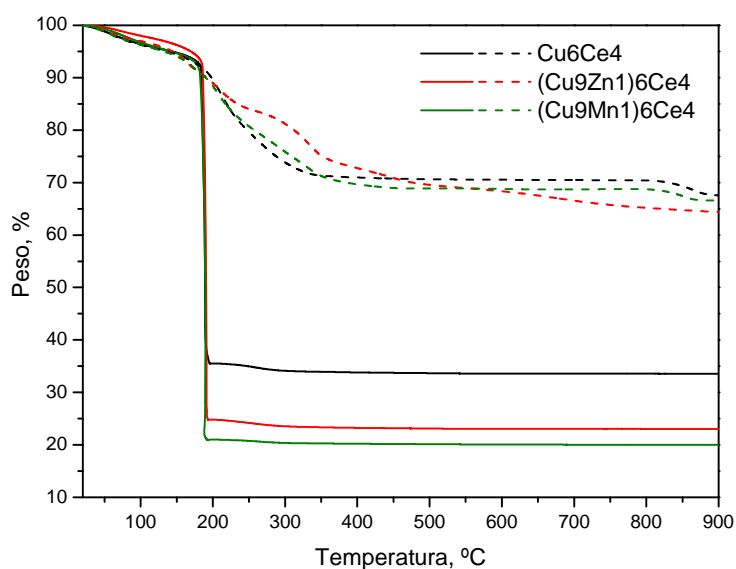


Figura 3.17.- Análisis Termogravimétrico realizado sobre los catalizadores indicados (tras el paso de secado a 100 °C). Las líneas continuas se refieren a los ensayos realizados bajo atmósfera de aire y las líneas discontinuas a los realizados bajo atmósfera de helio.

Los resultados de los ensayos TGA (Figura 3.17) muestran cómo en todos los catalizadores se produce, al calcinar en aire, una pequeña pérdida de masa por debajo de los 185 °C y una pérdida de

masa mucho mayor al alcanzar esa temperatura; tras este paso continúa, aunque de forma mucho más gradual, la pérdida de peso de los catalizadores hasta los 400 °C. De acuerdo con los análisis mediante DSC (Figura 3.18), se producen básicamente tres procesos coincidentes con las pérdidas de masa observadas en los perfiles termogravimétricos. Así, la pérdida de masa producida a baja temperatura y asociada con un proceso endotérmico correspondería a desorción de agua de la superficie del catalizador y el proceso altamente exotérmico relacionado con la fuerte pérdida de masa detectada a 185 °C podría corresponder a la combustión de los residuos orgánicos procedentes de la microemulsión que no pudieron ser eliminados en las etapas de lavado y secado. El hombro observado en los análisis DSC entre 350 y 400 °C refleja la presencia de un proceso exotérmico relacionado con las pérdidas de peso que se producen por encima de los 230 °C, que podrían corresponder a los procesos de cristalización de los diferentes óxidos.

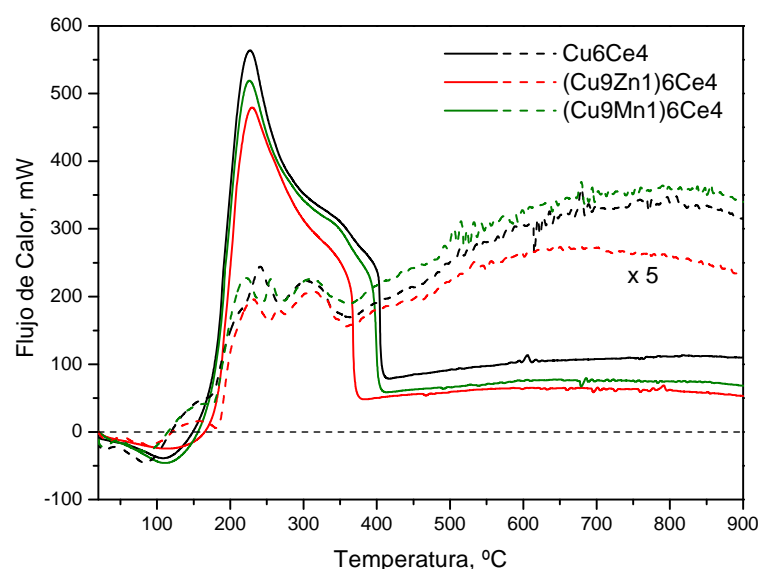


Figura 3.18.- Calorimetría Diferencial de Barrido realizada sobre los catalizadores indicados (tras el paso de secado a 100 °C). Las líneas continuas corresponden a los ensayos realizados bajo atmósfera de aire y las discontinuas (ampliadas para su mejor visualización) a los realizados bajo atmósfera de helio.

Se observan importantes diferencias en los resultados obtenidos cuando se calcina en atmósfera inerte, puesto que tras la pequeña pérdida de masa inicial (asociada de nuevo a un proceso endotérmico de desorción de agua de la superficie del catalizador), se produce también una pérdida de masa importante asociada mayoritariamente a procesos exotérmicos, pero la pérdida de masa producida es mucho menos intensa y mucho más gradual (en algún caso extendiéndose incluso hasta los 900 °C) respecto a la que se observa al calcinar en aire, lo que sugeriría que una parte importante de los residuos orgánicos procedentes de la síntesis no pueden descomponerse totalmente bajo esta atmósfera.

Con el objetivo de explorar esta hipótesis se realizaron experimentos en los que se analizó, mediante espectroscopía DRIFTS, la superficie del precursor de $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$ (i.e. tras el paso de secado a 100 °C, típicamente realizado antes de la calcinación final del sistema) durante su calcinación tanto en atmósfera de aire como en atmósfera inerte, mostrándose los resultados obtenidos en la Figura 3.19 y la Figura 3.20 respectivamente.

Como puede observarse en ambas figuras, la banda que aparece en la muestra inicial alrededor de los 3000-2800 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace C-H ⁽²¹⁾, así como las bandas intensas presentes en la zona entre 1700 y 1200 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones del enlace C-O ^(18, 19, 20), ponen de manifiesto la presencia de residuos orgánicos en la superficie del precursor; además, las bandas observadas entre 3800 y 3000 cm^{-1} indican la presencia de una importante cantidad de agua en la superficie ^(17, 18). No se producen cambios significativos en estas bandas al calentar en aire hasta 150 °C, sin embargo, a partir de esa temperatura se observa un importante descenso de las bandas relacionadas con estos residuos orgánicos, detectándose mediante espectrometría de masas (datos no mostrados) importantes cantidades de agua y CO_2 procedentes de la descomposición de tales residuos. Elevando aún más la temperatura hasta 550 °C se produce un significativo descenso de todas las bandas relacionadas con los residuos orgánicos, agua y carbonatos superficiales, si bien no se puede alcanzar una completa eliminación de estos compuestos debido principalmente al elevado carácter básico de la ceria, que tiende a retener fuertemente los carbonatos ⁽⁶⁵⁾.

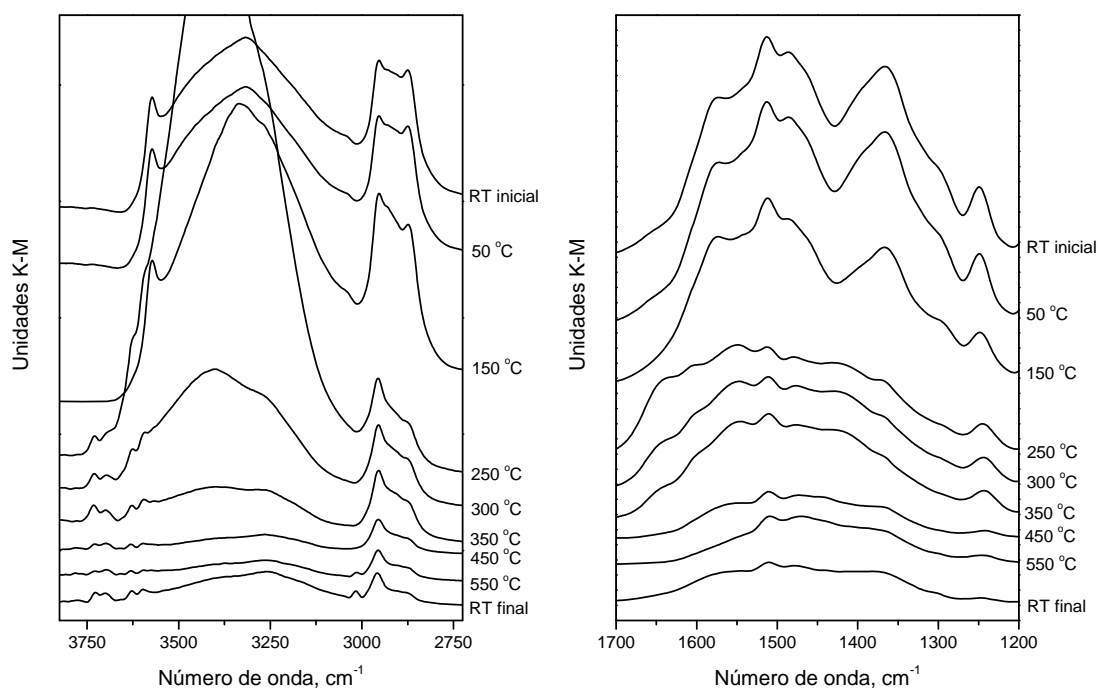


Figura 3.19.- Espectros DRIFTS obtenidos durante la calcinación del precursor $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$ bajo atmósfera de aire a las temperaturas indicadas.

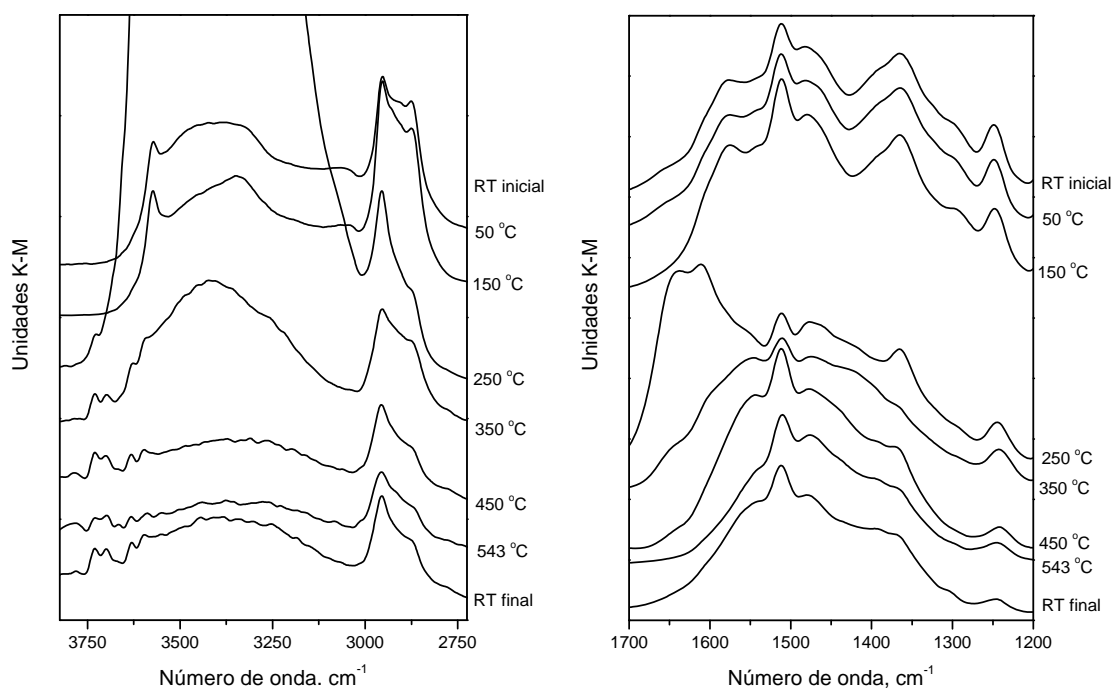


Figura 3.20.- Espectros DRIFTS obtenidos durante la calcinación del precursor $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$ bajo atmósfera de helio a las temperaturas indicadas.

Cuando la muestra se calcina en atmósfera de helio, los resultados DRIFTS muestran una tendencia similar, pero la cantidad de materia orgánica que aún permanece en la superficie de la muestra al final del test a 543 °C es, aparentemente, mucho mayor, lo que evidencia la mayor dificultad para descomponer tales residuos bajo atmósfera inerte.

Finalmente, se analizó también la evolución de las fases cristalinas presentes en los catalizadores estudiados en función de la temperatura y atmósfera de calcinación mediante difracción de rayos X en atmósfera controlada. Los resultados obtenidos bajo atmósfera de aire así como bajo atmósfera inerte se muestran en la Figura 3.21 y la Figura 3.22, respectivamente, para el catalizador Cu_6Ce_4 ; se obtuvieron resultados muy similares con los otros dos catalizadores estudiados.

Se puede observar en ambas gráficas cómo, a bajas temperaturas, la estructura del catalizador es fundamentalmente amorfa, aunque se pueden apreciar los picos más intensos de la fase fluorita del óxido de cerio y, especialmente, de la fase tenorita del óxido de cobre. Independientemente de cuál sea la atmósfera de calcinación, los picos correspondientes al óxido de cobre desaparecen sobre los 200 °C, dando lugar a un pico característico del óxido de cobre I que se elimina al seguir aumentando la temperatura de calcinación (más lentamente al calcinar en atmósfera inerte) para dar lugar a picos correspondientes a óxido de cobre de nuevo cuando la calcinación se realiza en atmósfera de aire, y a cobre metálico en caso de que se realice en atmósfera inerte.

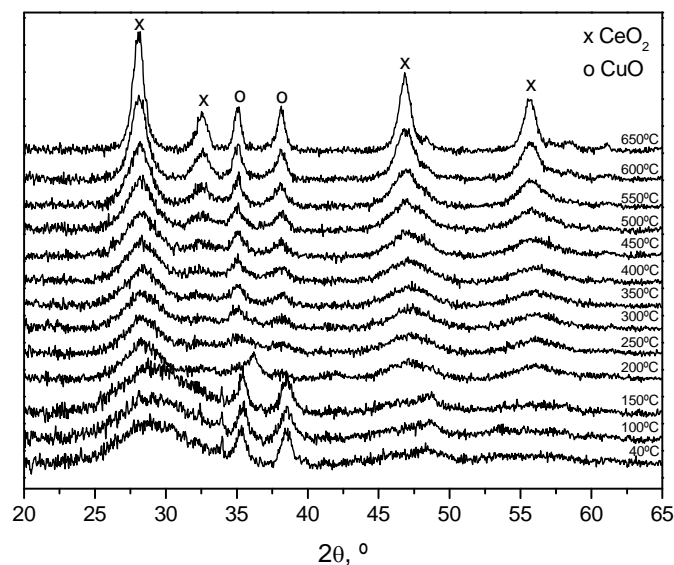


Figura 3.21.- Difractogramas obtenidos bajo atmósfera de aire entre 40 y 650 °C para el catalizador Cu_6Ce_4 .

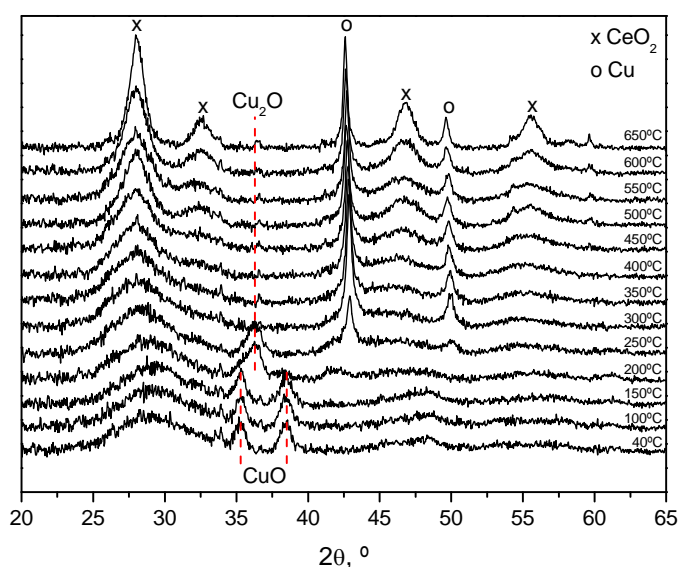


Figura 3.22.- Difractogramas obtenidos bajo atmósfera de nitrógeno entre 40 y 650 °C para el catalizador Cu_6Ce_4 .

En base a los resultados anteriormente descritos se decidió seleccionar una serie de temperaturas de calcinación para el catalizador dopado con Mn para estudiar la actividad de los mismos en la reacción CO-PROX. Así, se prepararon catalizadores calcinados a 300, 400, 500 y 600 °C en aire y a 500 °C en atmósfera inerte. El área BET de estos catalizadores se muestra en la Tabla 3.6.

<i>Parámetros calcínación</i>	<i>Área BET, m² g⁻¹</i>
<i>Aire - 300°C</i>	<i>190</i>
<i>Aire - 400°C</i>	<i>151</i>
<i>Aire - 500°C</i>	<i>101</i>
<i>Aire - 600°C</i>	<i>27</i>
<i>Inerte - 500°C</i>	<i>112</i>

Tabla 3.6.- Área BET del catalizador (Cu₉Mn₁)₆Ce₄ en función de la temperatura y atmósfera de calcínación empleadas.

La temperatura de calcínación tiene, como era de esperar, un efecto muy marcado sobre el área específica de los catalizadores debido a la sinterización de los mismos, descendiendo de manera muy acusada conforme aumenta la temperatura desde los 190 m² g⁻¹ del catalizador calcinado a 300 °C hasta los 27 m² g⁻¹ al calcinar a 600 °C, observándose un descenso especialmente dramático en este parámetro al elevar la temperatura de calcínación de 500 a 600 °C. La atmósfera de calcínación no parece influir tan significativamente en el área específica del catalizador, siendo ligeramente superior la obtenida al calcinar a 500 °C en atmósfera inerte respecto a la calcínación en atmósfera de aire.

2.3.2.- Ensayos de actividad catalítica

Se realizaron ensayos de actividad catalítica para el catalizador dopado con Mn calcinado en las condiciones previamente detalladas, empleando una mezcla de reacción de 1% CO, 1,25 % O₂ y 50 % H₂ (balance en N₂), y una velocidad espacial correspondiente a 80000 h⁻¹; los resultados obtenidos pueden verse en la Figura 3.23.

Se puede observar cómo no existen grandes diferencias en términos de conversión de las muestras calcinadas en aire entre 300 y 500 °C, alcanzando todas ellas conversiones cercanas al 100% alrededor de los 150 °C, a pesar de las importantes diferencias de área específica entre ellos (Tabla 3.6).

Por el contrario, el catalizador calcinado en aire a 600 °C muestra una conversión de CO muy pobre, no observándose actividad significativa en la oxidación de CO hasta prácticamente los 250°C. El importante descenso en el área específica del catalizador calcinado a 600 °C puede ser un factor importante para explicar la drástica reducción de la actividad del mismo. Sin embargo, teniendo en cuenta la gran diferencia en este parámetro entre los catalizadores calcinados entre 300 y 500 °C y su

poca influencia en la actividad en la oxidación de CO observada para éstos, la casi nula actividad del catalizador calcinado a 600 °C debe explicarse también por otros factores, como puede ser que a esas temperaturas de calcinación se produzca una casi completa segregación de las fases de óxido de cerio y óxido de cobre, hipótesis que se ve apoyada por la gran similitud entre los resultados obtenidos con este catalizador y los observados al emplear referencias de óxido de cobre u óxido de cerio (Figura 3.8).

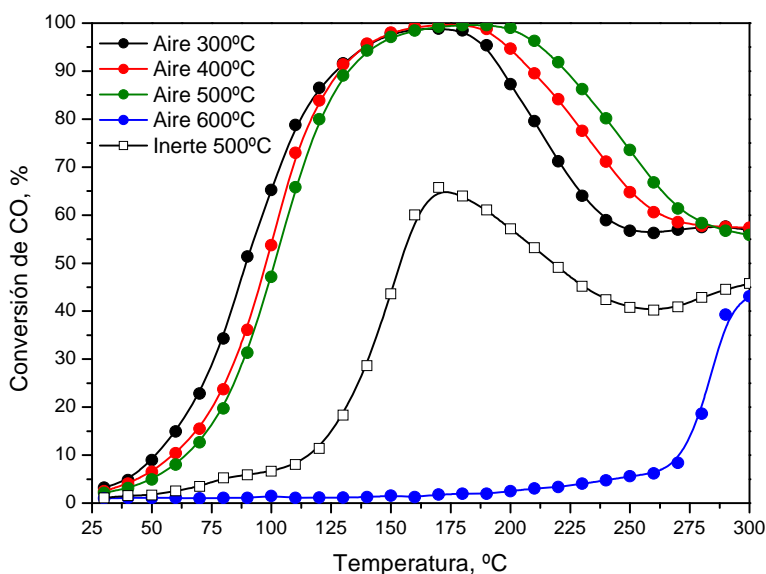


Figura 3.23.- Conversión de CO durante los ensayos de actividad catalítica bajo 1% CO, 1,25% O₂ y 50% H₂ (N₂) para el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4 calcinado en las condiciones indicadas.

La baja actividad para la reacción CO-PROX observada en el catalizador calcinado a 600 °C contrasta con los resultados observados en otros catalizadores basados en combinaciones de óxido de cobre y óxido de cerio, donde se observa cómo un incremento de la temperatura de calcinación hasta temperaturas de 650-700 °C conduce, en términos generales, a un aumento de la actividad para CO-PROX ^(32, 66, 67), aunque también se han reportado algunos trabajos en los que se aprecia el inicio de la segregación entre las fases de cobre y cerio a partir de la calcinación a temperaturas superiores a 500-550 °C ^(68, 69); los detalles de los diferentes parámetros empleados en la síntesis de los diferentes sistemas cobre-cerio deben ser claves, por tanto, para determinar cuál es la temperatura de calcinación óptima de estos sistemas.

El catalizador calcinado a 500 °C en atmósfera inerte presenta una actividad mucho más baja que el calcinado a la misma temperatura en atmósfera de aire. En principio, se pueden argumentar dos posibles causas para explicar este comportamiento. En primer lugar, tal y como se ha concluido a partir de los resultados de los análisis térmicos (Figura 3.17 y Figura 3.18) y de los experimentos DRIFTS (Figura 3.20), la calcinación en atmósfera inerte no es suficiente para eliminar de la

superficie del catalizador una buena parte de los residuos orgánicos procedentes de la síntesis y, por tanto, es razonable suponer que una parte importante de los sitios activos del catalizador estarán bloqueados por tales residuos, impidiendo el acceso de los reactivos. En segundo lugar, se ha observado cómo el catalizador calcinado en atmósfera inerte presenta cobre metálico en su estructura, y no óxido de cobre como el catalizador calcinado en aire. En este sentido, el cobre metálico es una especie menos activa para la reacción CO-PROX, teniendo en cuenta que los sitios activos para esta reacción se relacionan típicamente con especies de cobre parcialmente oxidadas ⁽¹³⁾.

Comparando los catalizadores calcinados en aire entre 300 y 500 °C (que son los que obtienen buenos valores de conversión de CO) en términos de selectividad frente a la reacción de oxidación de H₂ se pueden apreciar evidentes diferencias si nos fijamos en la evolución del hidrógeno en la corriente de salida. Tal y como se muestra en la Figura 3.24, se produce un pico de consumo de H₂ alrededor de los 185 °C cuando el catalizador se calcina a 300 o 400 °C, mientras que cuando la calcinación se realiza a 500 °C este pico de se retrasa hasta los 200 °C. Este desplazamiento del inicio de la oxidación de H₂ hacia temperaturas más elevadas se traduce en una mayor selectividad hacia la oxidación de CO y, consecuentemente, en una mayor ventana de conversión total de monóxido de carbono para el catalizador calcinado a 500 °C, como puede apreciarse en la Figura 3.23.

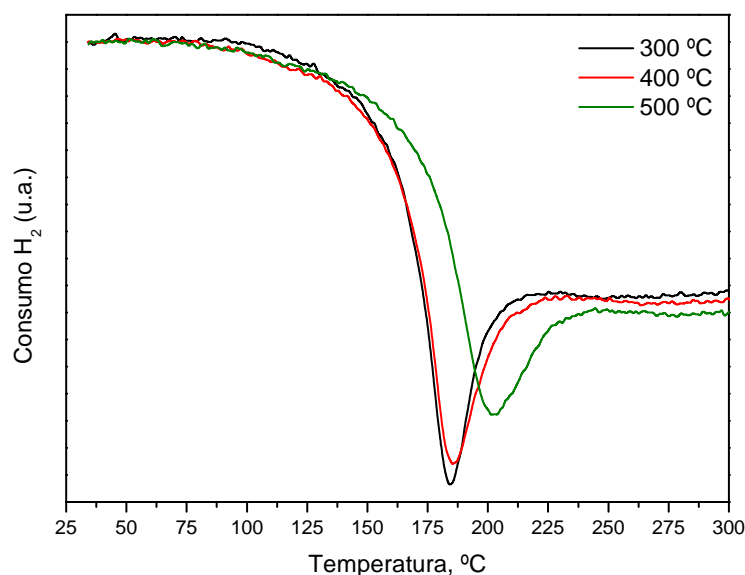


Figura 3.24.- Evolución de la señal de hidrógeno a la salida del reactor durante los ensayos de actividad catalítica bajo 1% CO, 1,25% O₂ y 50% H₂ (N₂) para el catalizador (Cu₉Mn₁)₆Ce₄ calcinado en aire a las temperaturas indicadas.

Estos resultados se han visto corroborados mediante ensayos de reducción a temperatura programada bajo un 1% de H₂ en helio (H₂-TPR). Como puede verse en la Figura 3.25, los tres catalizadores presentan picos de consumo de H₂ a relativamente alta temperatura (entre 300 y 330 °C) propios de partículas relativamente grandes de óxido de cobre ^(33, 39). Sin embargo, el catalizador

calcinado a 500 °C muestra un desplazamiento de unos 20 y 30 °C tanto en el inicio de la reducción como en el máximo del pico, probablemente debido al mayor tamaño de cristal alcanzado conforme se aumenta la temperatura de calcinación (Figura 3.21).

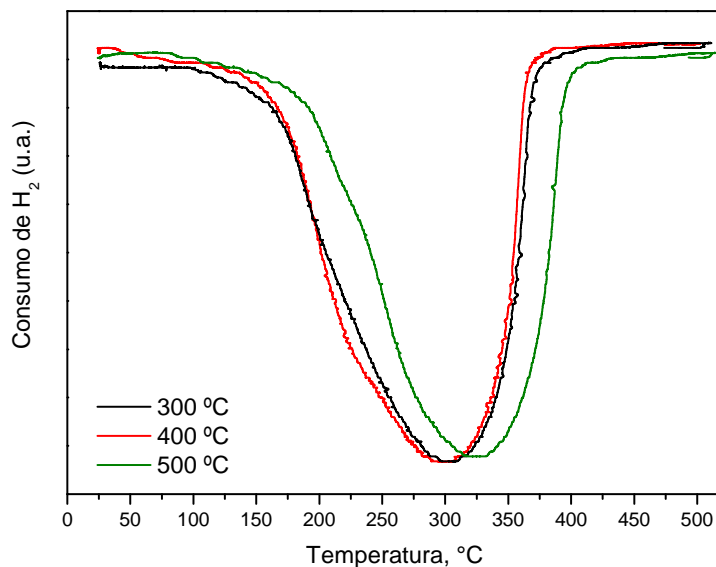


Figura 3.25.- Perfiles H_2 -TPR para el catalizador $(Cu_9Mn_1)_6Ce_4$ calcinado en aire a las temperaturas indicadas.

A la vista de todos estos resultados, podemos concluir que la calcinación en aire a 500 °C es el tratamiento que optimiza las propiedades de este tipo de catalizadores inversos para la reacción CO-PROX.

3.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar. *Catal. Lett.* 73 (2001) 33.
- 2.- Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal Today*. 93-95 (2004) 241.
- 3.- G. Marbán, A.B. Fuertes. *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 43.
- 4.- F Mariño, G. Baronetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 1345.
- 5.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis. *Catal. Today*. 75 (2002) 157.
- 6.- G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev, T. Ioannides. *Chem. Eng. J.* 124 (2006) 41.
- 7.- E.-Y. Ko, E.D. Park, K.W. Seo, H.C. Lee, D. Lee b, S. Kim. *Catal. Today*. 116 (2006) 377.
- 8.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 155.
- 9.- Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 103.
- 10.- T. Caputo, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo. *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 42.
- 11.- N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, M. Schmal. *J. Power Sources*. 179 (2008) 329.
- 12.- A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, G. Munuera, D. Gamarra. *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 207.
- 13.- D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, Arturo Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064.
- 14.- C.S. Polster, H. Nair, C.D. Baertsch. *J. Catal.* 266 (2009) 308.
- 15.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, C. Belver. *Top. Catal.* 52 (2009) 1425.
- 16.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay. *Catal. Today*. 143 (2009) 211.
- 17.- A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 92 (1996) 4669.
- 18.- C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. *Catal. Today*. 50 (1999) 207.
- 19.- C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi. *J. Chem, Soc. Farad. T. 1.* 85 (1989) 929.
- 20.- C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi. *J. Chem, Soc. Farad. T. 1.* 85 (1989) 1451.
- 21.- P. Bera, A. López Cámara, Aitor Hornés, A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 10689.
- 22.- P. Hollins. *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51.
- 23.- M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King. *J. Catal.* 148 (1994) 438.
- 24.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa. *J. Catal.* 182 (1999) 367.
- 25.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195 (2000) 207.

- 26.- A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17983.
- 27.- N.-Y. Topsøe, H. Topsøe. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 141 (1999) 95.
- 28.- D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 11026.
- 29.- X.Q. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19595.
- 30.- G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec. *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- 31.- J.Y. Kim, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2003) 10684.
- 32.- W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 283.
- 33.- M.-F. Luo, J.-M. Ma, J.-Q. Lu, Y.-P. Song, Y.-J. Wang. *J. Catal.* 246 (2007) 52.
- 34.- J.A. Rodríguez, J. Graciani, J. Evans, J.B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J. Fernández-Sanz, J. Hrbek. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8047.
- 35.- L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungría, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3580.
- 36.- K. Sekizawa, S. Yano, K. Eguchi, H. Arai. *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1998) 291.
- 37.- A. Platon, Y. Wang. *Water-Gas Shift Technologies En: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. American Institute of Chemical Engineers. K. Liu, C. Song, V. Subramani (Ed.). John Wiley & Sons, Inc. New Jersey 2010.
- 38.- A. Hornés, A.B. Hungría, P. Bera, A. López Cámara, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, J.J. Fonseca, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 34.
- 39.- D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 169 (2007) 110.
- 40.- J. Zhang, X. Ju, Z.Y. Wu, T. Liu, T.D. Hu, Y.N. Xie, Z.L. Zhang. *Chem. Mater.* 13 (2001) 4192.
- 41.- N.E. Brese, M. O'Keeffe, B.L. Ramakrishna, R.B. Von Dreele. *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 184.
- 42.- X. Wang, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.-Y. Kim, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13667.
- 43.- R.D. Shannon. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- 44.- S. Tsunekawa, R. Sahara, Y. Kawazoe, K. Ishikawa. *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 53.
- 45.- J.E. Spanier, R.D. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I.P. Herman. *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 245407.
- 46.- F. Zhang, S.-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 127.
- 47.- T. Premkumar, K.E. Geckeler. *Small.* 2 (2006) 616.
- 48.- X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 428.

-
-
- 49.- W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 167
- 50.- P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti. *J. Catal.* 221 (2004) 445.
- 51.- M. Krämer, T. Schmidt, K. Stöwe, W.F. Maier. *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 257.
- 52.- F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez. *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 175.
- 53.- D. Li, X. Liu, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan. *Catal. Lett.* 127 (2009) 377.
- 54.- S. Bennici, A. Auroux, C. Guimon, A. Gervasini. *Chem. Mater.* 18 (2006) 3641.
- 55.- I. Spassova, M. Khristova, D. Panayotov, D. Mehandjiev. *J. Catal.* 185 (1999) 43.
- 56.- G.G. Xia, Y.G. Yin, W.S. Willis, J.Y. Wang, S.L. Suib. *J. Catal.* 185 (1999) 91.
- 57.- U.R. Pillai, S. Deevi. *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 110.
- 58.- H. Daly, J. Ni, D. Thompsett, F.C. Meunier. *J. Catal.* 254 (2008) 238.
- 59.- D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, G. Ricchiardi, A. Zecchina, C. Otero Areán. *Surf. Sci.* 411 (1998) 272.
- 60.- K.I. Hadjiivanov, M. Kantcheva, D.G. Klissurski. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4595.
- 61.- P. Bera, A. Hornés, A. López Cámara, A. Martínez-Arias. *Catal. Today.* 155 (2010) 184.
- 62.- A.A. Firsova, T.I. Khomenko, A.N. Il'ichev, V.N. Korchak. *Kinet. Catal.* 49 (2008) 682.
- 63.- A. López Cámara, A. Kubacka, Z. Schay, Zs. Koppány, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 196 (2011) 4364.
- 64.- Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta. *J. Catal.* 267 (2009) 121.
- 65.- *Catalysis by Ceria and Related Materials*. A. Trovarelli (Ed.). Imperial College Press. 2002.
- 66.- M.F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng. *Appl. Catal. A: Gen.* 162 (1997) 121.
- 67.- C.R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee. *Catal Today.* 93-95 (2004) 183.
- 68.- D.-H. Tsai, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 223 (2002) 1.
- 69.- E. Moretti, L. Storaro, A. Talon, M. Lenarda, P. Riello, R. Frattini, M.V. Martínez de Yuso, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, F. Ternero, A. Caballero, J.P. Holgado. *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 627.

CAPÍTULO IV - CARACTERIZACIÓN

1.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL	157
1.1.- ANÁLISIS QUÍMICO	157
1.2.- ÁREA SUPERFICIAL	158
1.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	158
1.4.- ESPECTROSCOPIA RAMAN	160
1.5.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	161
1.6.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	165
2.- CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES REDOX	168
2.1.- ENSAYOS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	168
2.2.- EXPERIMENTOS COMBINADOS XANES-XRD	172
3.- BIBLIOGRAFÍA	175

1.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

Tras los ensayos de optimización de los catalizadores inversos para la reacción CO-PROX en términos de relación atómica Cu/Ce, dopaje de la fase de cobre y parámetros de calcinación, se han seleccionado los tres catalizadores que presentan unas mejores propiedades para esta reacción con el objetivo de analizarlos en mayor profundidad.

Estos catalizadores (Cu6Ce4, (Cu9Mn1)6Ce4 y (Cu9Zn1)6Ce4) presentan en todo caso una relación atómica nominal Cu/Ce = 6/4 y han sido calcinados, como paso final en su proceso de síntesis, en una atmósfera de aire a 500 °C. En dos de estos catalizadores se ha dopado la fase de cobre con Mn y Zn respectivamente, siempre manteniendo una relación Cu/M (M = Mn o Zn) de 9/1.

1.1.- ANÁLISIS QUÍMICO

Se realizó, mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), el análisis químico de los catalizadores considerados con el objetivo de comprobar que tanto la relación Cu/Ce, como (en el caso de los catalizadores dopados) la relación Cu/M realmente presente en el sistema concuerda con la nominal. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.1.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación Cu/Ce (at.)</i>		<i>Relación M/Cu (at.)</i>	
	<i>Nominal</i>	<i>TXRF</i>	<i>Nominal</i>	<i>TXRF</i>
<i>Cu6Ce4</i>	<i>1,500</i>	<i>1,547</i>	<i>-</i>	<i>-</i>
<i>(Cu9Mn1)6Ce4</i>	<i>1,350</i>	<i>1,304</i>	<i>0,111</i>	<i>0,071</i>
<i>(Cu9Zn1)6Ce4</i>	<i>1,350</i>	<i>1,316</i>	<i>0,111</i>	<i>0,105</i>

Tabla 4.1.- Análisis químico mediante TXRF de los sistemas indicados.

Puede observarse cómo se obtienen, de forma general, valores muy similares a los nominales, excepto en el caso del catalizador dopado con Mn, en el que la cantidad de este dopante presente en el catalizador es sensiblemente inferior a la nominal. Este resultado podría derivar del hecho de que el precursor de Mn empleado (Mn(NO₃)₂·XH₂O) es altamente hidrofílico, lo que puede provocar errores importante a la hora de estimar, durante la pesada del precursor, la masa de la cantidad nominal necesaria del mismo debido a la posible presencia de agua ambiental adsorbida en cantidades indeterminadas.

1.2.- ÁREA SUPERFICIAL

A través del análisis de las isotermas de N₂ se puede obtener el área superficial (S_{BET}) de los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

<i>Catalizador</i>	<i>Área BET, m² g⁻¹</i>
<i>Cu6Ce4</i>	<i>98</i>
<i>(Cu9Mn1)6Ce4</i>	<i>101</i>
<i>(Cu9Zn1)6Ce4</i>	<i>99</i>

Tabla 4.2.- Área superficial específica (S_{BET}) para los catalizadores indicados.

Puede observarse cómo la introducción de los metales dopantes no afecta significativamente al área específica del catalizador, situándose en todos los casos alrededor de los 100 m² g⁻¹.

Estos datos son consistentes con los recogidos en la Tabla 3.1 (Capítulo III), donde se observaba una marcada dependencia de este parámetro con la relación Cu/Ce, situándose los valores aquí observados entre los obtenidos para relaciones Cu/Ce de 5/5 y 7/3. Sin embargo, cuando se ensayó el dopaje del catalizador Cu7Ce3 con estos dos metales se observó que, mientras el Zn no tenía un efecto apreciable sobre el área superficial del catalizador, el Mn sí la aumentaba de manera considerable (Tabla 3.4 - Capítulo III), efecto que sería más limitado con una relación Cu/Ce de 6/4.

1.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Con el objetivo de detectar las diferentes fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados y calcular los diferentes parámetros estructurales de interés para este estudio, tales como tamaño de cristal y parámetros de red, se han realizado y analizado los difractogramas de rayos X para los diferentes catalizadores, que se presentan en la Figura 4.1.

Como puede observarse, los difractogramas para los tres catalizadores estudiados son muy similares, y sólo muestran picos atribuibles a la fase fluorita del CeO₂ y a la fase tenorita del CuO, sin apreciarse en los catalizadores dopados picos que puedan corresponder a fases de Zn o Mn. Los resultados del análisis Rietveld de estos difractogramas se muestran en la Tabla 4.3.

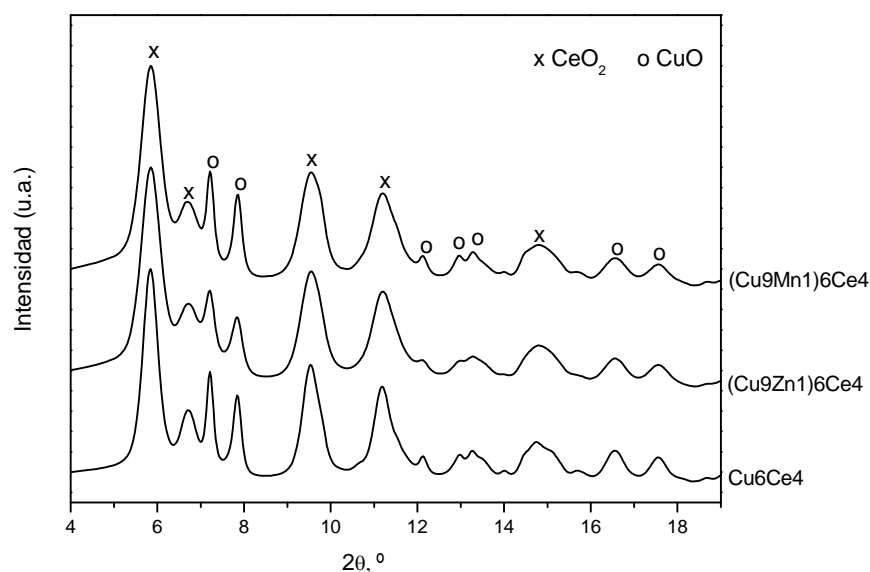


Figura 4.1.- Difractogramas de rayos X para los catalizadores indicados; nótese que los rayos X empleados provienen de radiación sincrotrón. Los símbolos indican los picos relativos a las fases indicadas (ver texto principal para detalles).

Se puede observar cómo todos los catalizadores están compuestos por pequeños cristales de óxido de cerio (entre 3 y 5 nanómetros) y partículas más grandes de óxido de cobre (entre aproximadamente 10 y 20 nanómetros). El dopaje de los catalizadores tanto con zinc como con manganeso conduce a una disminución del tamaño de cristal de ambos componentes, disminución especialmente pronunciada en el caso del óxido de cobre al dopar con Zn. El efecto del dopaje de la fase de óxido de cobre es, por tanto, análogo al observado para los catalizadores con una relación Cu/Ce de 7/3 (véase Tabla 3.4 - Capítulo III).

Catalizador	Tamaño cristal CeO_2 , nm	Tamaño cristal CuO , nm	Parámetro red (a) CeO_2 , Å	Parámetros red CuO , Å	Relación atómica Cu/Ce (nomin. = 1.5)
Cu_6Ce_4	4,9	20,1	5,421	$a = 4,680$ $b = 3,441$ $c = 5,133$	1,25
$(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$	3,9	11,7	5,415	$a = 4,684$ $b = 3,450$ $c = 5,124$	0,98
$(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$	3,9	18,7	5,419	$a = 4,688$ $b = 3,432$ $c = 5,136$	0,91

Tabla 4.3.- Resultados obtenidos a partir del análisis Rietveld de los difractogramas mostrados en la Figura 4.1. Nótese que la relación atómica indicada en la última columna está basada en la estimación cuantitativa de CuO respecto a CeO_2 de acuerdo con la intensidad obtenida en los correspondientes picos del difractograma.

Es interesante hacer ver cómo la relación molar de cobre a cerio obtenida mediante difracción de rayos X (basada en la cuantificación de CuO frente a CeO₂) es significativamente menor al valor nominal, tal y como se ha observado en todos los catalizadores estudiados hasta el momento, y también cómo la presencia de Zn o Mn en el catalizador provoca que esta diferencia sea aún mayor.

Estos resultados, como ya se ha indicado, pueden sugerir cierto grado de incorporación del cobre a la estructura de la ceria, y también (debido a la importante diferencia entre estos dos valores) que una parte importante del cobre, mayor en los catalizadores dopados, se encuentre en forma amorfa en los sistemas inversos estudiados.

1.4.- ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis estructural de las muestras se ha completado mediante espectroscopía Raman, mostrándose los espectros obtenidos para los tres catalizadores considerados, así como una referencia de CeO₂, preparada en las mismas condiciones, en la Figura 4.2.

En todos los casos se observa una banda en torno a los 460 cm⁻¹ correspondiente al modo vibracional triplemente degenerado F_{2g} de la estructura fluorita (cúbica centrada en las caras) de la ceria, de la que sólo está permitida, para un cristal perfecto, esta banda correspondiente a la transición de primer orden ⁽¹⁾.

Cabe destacar una muy fuerte disminución de la intensidad de este pico correspondiente a la ceria en los catalizadores inversos respecto a la referencia de CeO₂, efecto que puede deberse, sobre la base de resultados UV-Vis en este tipo de sistemas ⁽²⁾, a un gran incremento de la absorción óptica cuando cantidades tan elevadas de cobre se encuentran presentes en el sistema.

En cualquier caso, el ligero desplazamiento hacia menores números de onda de esta banda apunta, tal y como se había sugerido al analizar los difractogramas de rayos X de estos catalizadores, a cierto grado de incorporación de cobre a la estructura de la ceria, hipótesis que se ve reforzada por la presencia, en los catalizadores inversos, de una banda ancha alrededor de los 600 cm⁻¹ indicativa de la presencia de vacantes de oxígeno ⁽³⁾ que deben generarse tras, la sustitución isomórfica de iones Ce⁴⁺ por iones Cu²⁺, para mantener la neutralidad electrónica en la red. Dicha sustitución isomórfica ha sido propuesta en el caso de óxidos mixtos de Ce y Cu en base a datos experimentales complementados mediante cálculos DFT ⁽⁴⁾. No puede descartarse, en todo caso, que esta banda ancha atribuida a la presencia de vacantes de oxígeno se deba también en parte a cierto grado de reducción de la ceria, situación que se ve favorecida para cristales de CeO₂ de pocos nanómetros de tamaño ⁽¹⁾, como es nuestro caso. En este sentido, cabe mencionar que, de acuerdo a los datos recogidos en la Tabla 4.3, el parámetro de red de la fase fluorita en las muestras inversas es mayor al

esperado para CeO_2 puro (5.411 Å). Como ya se discutió anteriormente, no cabe esperar que la incorporación de cobre a la red fluorita produzca una expansión en la red, dado que el tamaño iónico del Cu^{2+} es menor que el de Ce^{4+} y el tipo de dopaje más favorecido sería la sustitución isomórfica ⁽⁴⁾. Por tanto, como consecuencia del pequeño tamaño de cristal, los datos apuntan a que estaría favorecido cierto grado de reducción en los nanocristales de óxido de cerio presentes en los sistemas inversos.

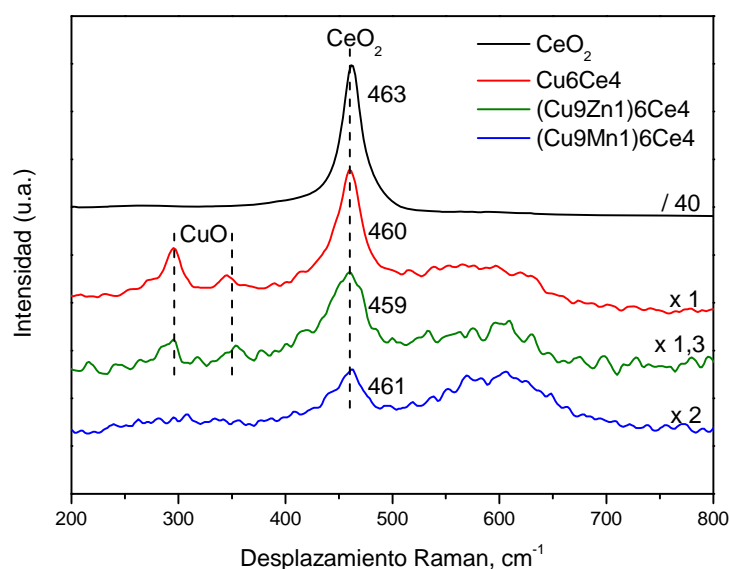


Figura 4.2.- Espectros Raman para los catalizadores indicados.

Se observan además dos picos, sobre 296 y 350 cm^{-1} , correspondientes a la presencia de la fase tenorita de óxido de cobre ⁽⁵⁾; también se esperaría encontrar una tercera banda alrededor de los 620 cm^{-1} , que aparece como un hombro solapado sobre la banda ancha asociada a vacantes en la fase de cerio. Estas bandas son mucho menos intensas cuando el catalizador se dopa con Zn, y prácticamente son inexistentes en el catalizador dopado con Mn, lo que indica un aumento en la amorfización de la fase de óxido de cobre en estos catalizadores en buena correlación con los resultados de difracción de rayos X (Tabla 4.3), así como con el hecho de que dichos dopantes son coprecipitados junto con el cobre durante la preparación de las muestras.

1.5.- ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Con el objetivo de caracterizar la región superficial del catalizador, ya que las anteriores técnicas nos daban información del catalizador en su conjunto, se han realizado análisis mediante XPS de los tres catalizadores considerados.

Se han estudiado, en todos los casos, las zonas del espectro correspondientes a los orbitales Cu 2p, Ce 3d, C 1s y O 1s, además de la correspondiente al electrón Auger L₃VV del cobre; en el caso de las muestras dopadas también se ha estudiado las zonas correspondientes a los orbitales 2p de Mn y Zn respectivamente y, en el caso del catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄, el correspondiente electrón Auger L₃M₄₅M₄₅.

De forma general, la identificación del estado de oxidación del cobre se puede llevar a cabo de forma adecuada mediante el análisis conjunto de los espectros XPS y Auger, pues la zona correspondiente al orbital 2p en el Cu²⁺ presenta picos satélite característicos que no aparecen cuando el cobre se encuentra parcial o totalmente reducido y, además, el pico correspondiente al orbital 2p_{3/2} aparece a energías de ligadura mayores para Cu²⁺ (~ 934 eV) que para Cu⁺ o Cu⁰ (~ 932,5 eV). La diferenciación entre Cu⁺ o Cu⁰ es bastante más complicada a partir del espectro XPS, sin embargo, sí es más sencilla considerando conjuntamente la posición del correspondiente electrón Auger L₃VV, puesto que éste (considerando el pico principal en cualquier caso) aparece a mayores energías cinéticas para Cu⁰ o Cu²⁺ (~ 918 eV) respecto a Cu⁺ (~ 916 eV) ^(6,7).

Todos los catalizadores estudiados presentan espectros XPS y Auger de cobre muy similares y, en base a las consideraciones anteriores, el cobre superficial presente en estos sistemas se encuentra mayoritariamente en su estado de máxima oxidación (Cu²⁺), como se ilustra en la Figura 4.3, donde se muestran como ejemplo los resultados obtenidos para el catalizador (Cu₉Mn₁)₆Ce₄; sin embargo, los picos satélite del espectro XPS en estos catalizadores presentan una relación de área respecto al pico principal en torno a 0,3, inferior a 0,6 que sería la esperada para CuO puro ^(8,9,10), lo que sugiere la presencia de cierta cantidad de cobre parcialmente reducido en las muestras; no se puede descartar que dicha reducción provenga, aunque sea parcialmente, de la propia irradiación de la muestra ⁽⁹⁾.

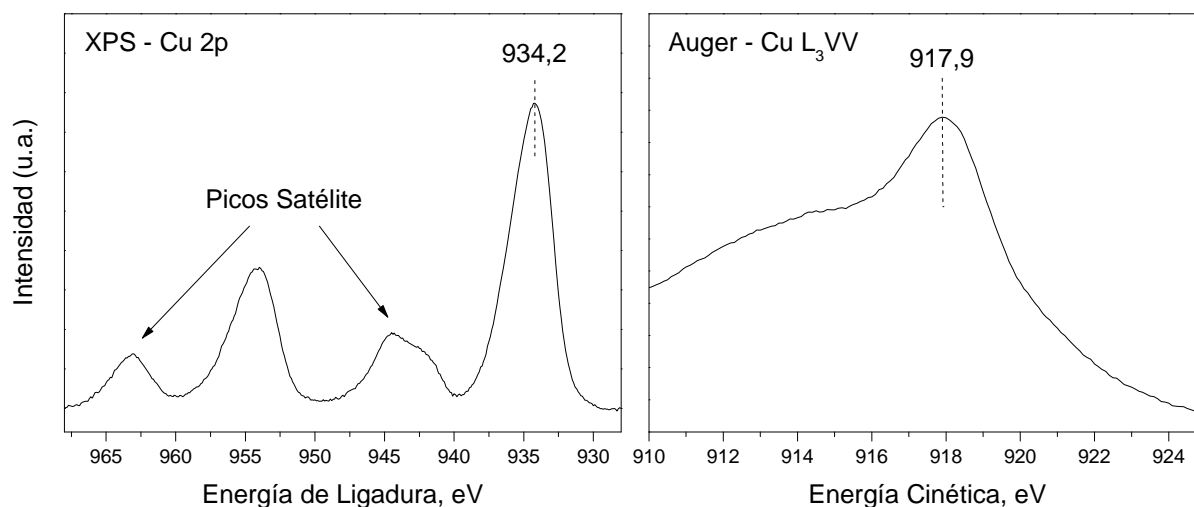


Figura 4.3.- Espectro XPS de la zona Cu 2p (izquierda) y correspondiente espectro Auger L₃VV (derecha) para el catalizador (Cu₉Mn₁)₆Ce₄.

En el caso de los espectros XPS para los orbitales 3d del cerio, también se obtienen resultados muy similares para todos los catalizadores, y su forma nos indica que el cerio se encuentra mayoritariamente en su estado de máxima oxidación, Ce^{4+} ; sin embargo, no es posible un ajuste completo del espectro únicamente considerando los picos correspondientes a Ce^{4+} , sino que se debe considerar que existe un pequeño porcentaje de Ce^{3+} ⁽¹¹⁾, tal y como se observa en la Figura 4.4, donde se muestran los espectros XPS obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados junto con el de una referencia de CeO_2 . Ésta se preparó mediante calcinación a 800 °C durante 5 h bajo aire atmosférico de un óxido de cerio comercial (Merck) y presentó un tamaño de cristal medio de aproximadamente 40 nm en base a resultados XRD ⁽¹²⁾.

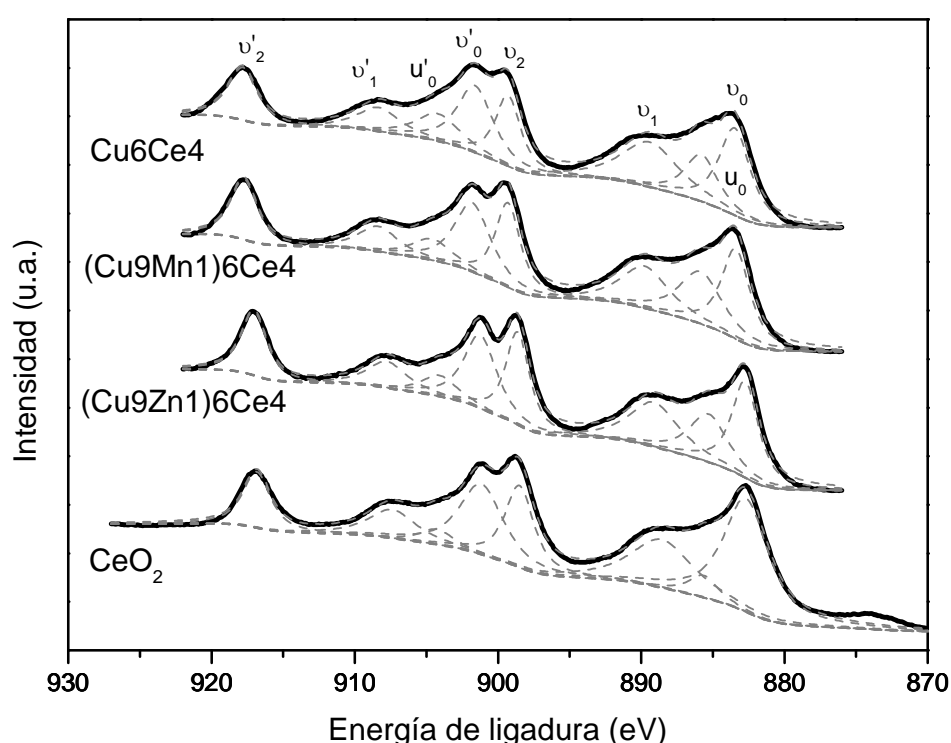


Figura 4.4.- Espectros XPS en la zona Ce 3d para los catalizadores indicados junto a una referencia de CeO_2 (ver texto principal). Se ha señalado la posición de las bandas correspondientes a Ce^{4+} (v_0 , v_1 , v_2 , v'_0 , v'_1 y v'_2) y las bandas más intensas correspondientes a Ce^{3+} (u_0 y u'_0).

El ajuste de los correspondientes espectros pone de manifiesto que es necesario considerar la contribución de picos u_0 y u'_0 , que corresponden a los más intensos correspondientes al estado Ce^{3+} , para obtener un ajuste satisfactorio de los espectros. Como en el caso del cobre, el pequeño grado de reducción superficial observado puede ser (aunque sea parcialmente) consecuencia de la irradiación de la muestra bajo vacío ⁽⁹⁾. Sin embargo, la intensidad relativa de los picos característicos de Ce^{3+} es menor en la muestra de CeO_2 de referencia, lo que indica cierto mayor grado de reducción en las pequeñas partículas de CeO_2 presentes en los catalizadores inversos, de acuerdo

también con los datos de difracción de rayos-X anteriormente expuestos y como cabría esperar para los tamaños de partícula estimados en esos casos ⁽¹⁾.

Por otro lado, en el caso del catalizador (Cu9Zn1)6Ce4 el pico correspondiente al orbital $2p_{3/2}$ del Zn aparece a una energía de ligadura de 1021,6 eV, que en principio podría asignarse a especies Zn^{2+} ; sin embargo esta asignación no puede ser concluyente puesto que la posición de esta banda se ve muy poco afectada por el estado de oxidación del Zn (apenas 0,2 eV entre Zn^{2+} y Zn^0). Por el contrario la energía cinética a la que aparece el correspondiente electrón Auger sí se diferencia suficientemente para estas dos especies (Zn^0 : 992,1 eV, Zn^{2+} : 988,6 eV) y puede establecerse, a la vista de la Figura 4.5, que el zinc aparece en este catalizador en su estado de máxima oxidación ⁽¹³⁾.

Por su parte, en el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4, existen varias contribuciones (entre 640 y 643 eV, con un máximo aproximadamente a 641,5 eV) en la banda atribuida a los orbitales $2p_{3/2}$ del Mn, mostrada también en la Figura 4.5, que nos indican la presencia de diferentes estados químicos del manganeso, en principio mayoritariamente entre Mn^{2+} y Mn^{4+} ^(14, 15); se puede descartar la presencia de especies Mn^0 por la ausencia de señal a energías de ligadura por debajo de 639 eV ⁽¹⁵⁾.

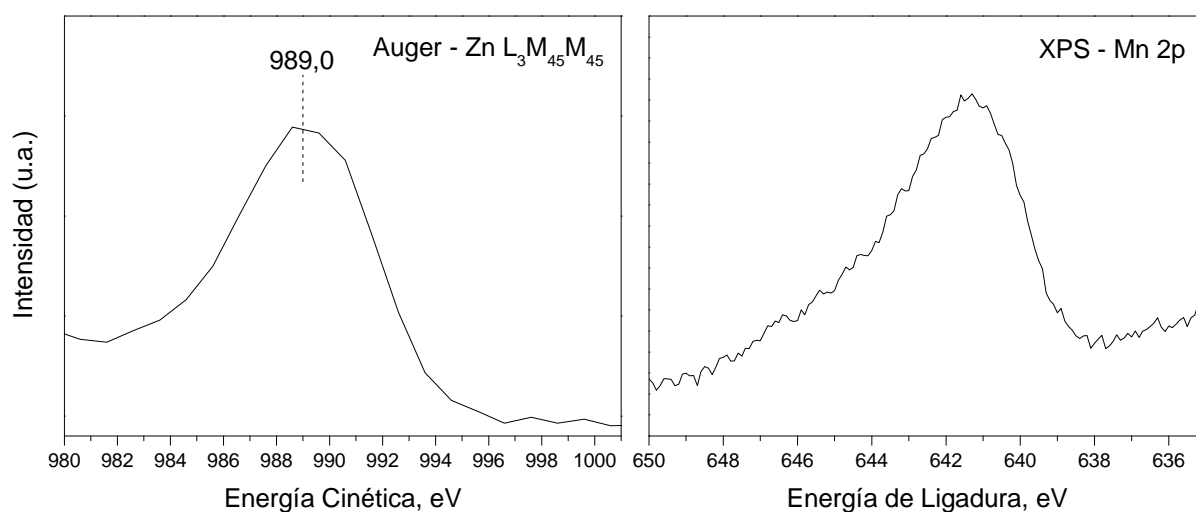


Figura 4.5.- Espectro Auger $L_3M_{45}M_{45}$ correspondiente al Zn en el catalizador (Cu9Zn1)6Ce4 (izquierda) y espectro XPS de la zona $2p_{3/2}$ del Mn en el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4 (derecha).

Finalmente, el espectro XPS del orbital O 1s muestra en todos los catalizadores un pico principal que se puede asignar al oxígeno de red de CuO o CeO₂ ^(16, 17) y un hombro a mayores energías de ligadura asociado a especies hidroxilo o carbonato; estas especies carbonato también pueden apreciarse en el espectro XPS del orbital C 1s ⁽¹⁸⁾. En la Figura 4.6 pueden verse como ejemplo los espectros obtenidos para el catalizador Cu6Ce4.

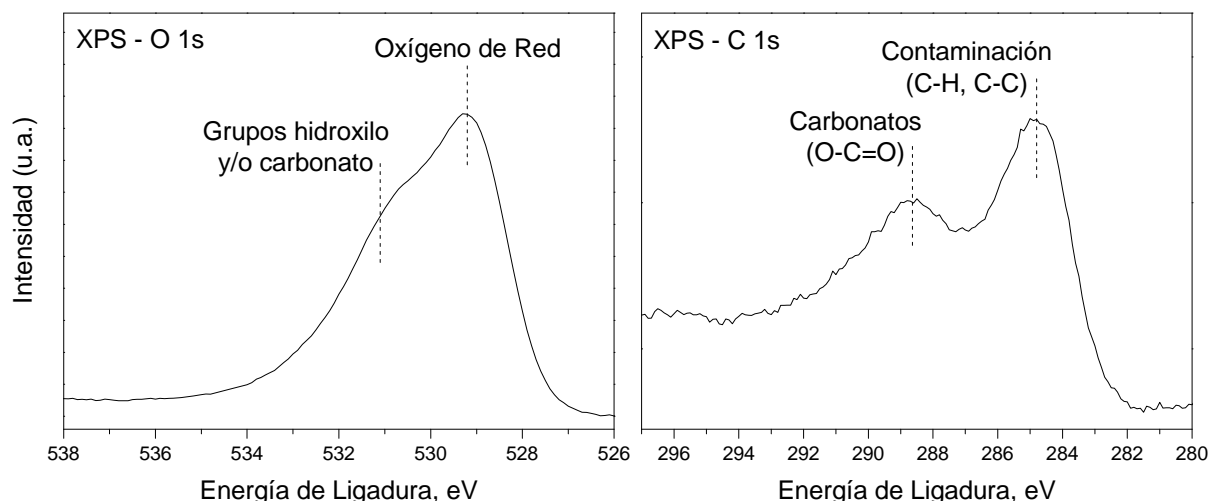


Figura 4.6.- Espectro XPS de los orbitales O 1s (izquierda) y C 1s (derecha) para el catalizador Cu6Ce4.

1.6.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En base a la caracterización expuesta hasta este momento, se puede concluir que estos catalizadores inversos están compuestos por pequeños cristales de óxido de cerio (del orden de 4-5 nm), junto con cristales de mayor tamaño (10-20 nm) de óxido de cobre, existiendo una porción de este último elemento que no puede detectarse mediante XRD, lo que puede deberse a cierta incorporación de éste a la estructura fluorita de la ceria, así como a la existencia de estructuras amorfas de cobre.

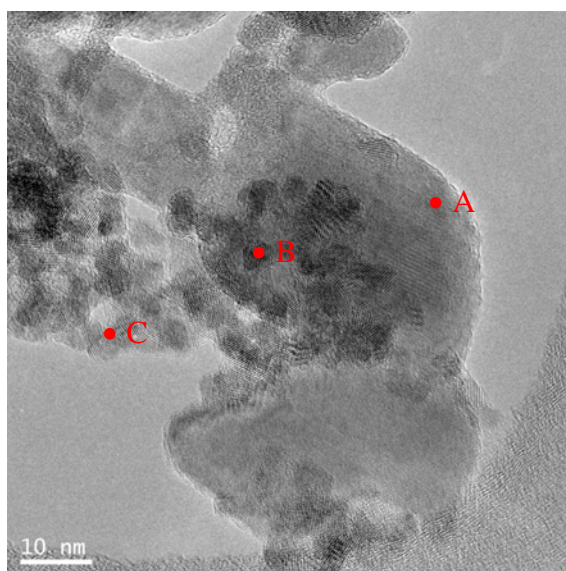


Figura 4.7.- Imagen TEM representativa del catalizador Cu6Ce4 donde se observan agregados de pequeñas nanopartículas de CeO₂ soportadas sobre cristales de mayor tamaño de CuO. Los puntos señalados corresponden a las zonas donde se realizaron los análisis EDX, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Se examinó, mediante microscopía electrónica de transmisión, el catalizador Cu₆Ce₄ para confirmar, como ya se había hecho para el catalizador con relación atómica Cu/Ce = 7/3, que efectivamente se obtiene una configuración en la que el cobre sirve como soporte para las partículas de óxido de cerio. Una micrografía representativa de entre las obtenidas se puede observar en la Figura 4.7.

En esta imagen se pueden observar agregados de pequeñas nanopartículas soportadas sobre partículas de cristales de mayor tamaño, que en principio podrían ser asignadas a cristales de óxido de cerio y óxido de cobre respectivamente. Para confirmar esta asignación, se realizaron análisis mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) en las zonas señaladas en la Figura 4.7, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 4.4.

<i>Zona</i>	<i>Relación atómica Ce/Cu</i>
<i>A</i>	<i>0,00</i>
<i>B</i>	<i>0,13</i>
<i>C</i>	<i>2,14</i>

Tabla 4.4.- Relación atómica Ce/Cu obtenida a partir de los análisis EDX realizados en los diferentes puntos señalados en la Figura 4.7.

Podemos confirmar que las grandes partículas observadas mediante TEM corresponden exclusivamente a estructuras de cobre (Zona A), mientras que los cristales de menor tamaño contienen cerio. En este sentido, cabe destacar que, incluso en las zonas en las que aparentemente sólo se observan agregados de estas pequeñas partículas (Zona C), se obtiene un porcentaje considerable de cobre mediante estos análisis y, de hecho, no fue posible encontrar una zona libre de cobre en los múltiples análisis EDX realizados sobre diferentes puntos con una estructura similar.

Estos resultados, aún teniendo en cuenta la resolución espacial de estas técnicas (aproximadamente 1 nm), y considerando la posibilidad de que la muestra se mueva ligeramente durante el tiempo de adquisición de los datos, podrían soportar la hipótesis planteada acerca de la introducción, en cierto grado, de cobre en la red CeO₂, no pudiendo descartar, en todo caso, la presencia de estructuras de cobre amorfas y de menor tamaño, que serían muy difícilmente observables mediante TEM ⁽¹⁹⁾.

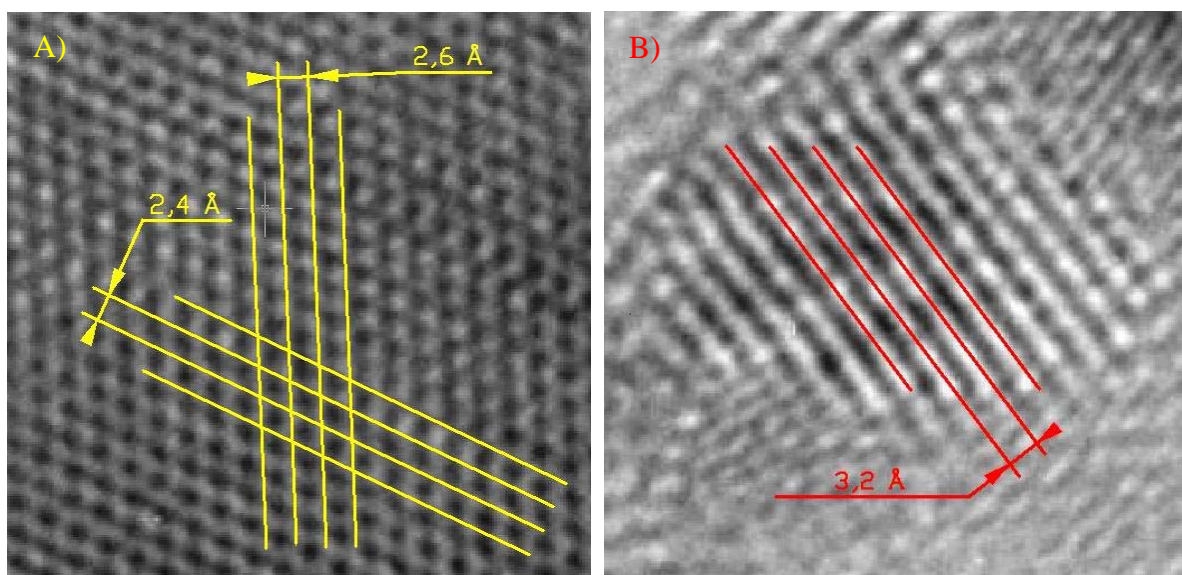


Figura 4.8.- Estructuras cristalinas de CuO (A) y CeO₂ (B) observadas mediante microscopía electrónica de transmisión (ver texto principal).

Finalmente, a partir de imágenes de mayor resolución adquiridas en las proximidades de las zonas A y C (Figura 4.7), se pudo confirmar la presencia de estructuras cristalinas tanto de CuO como de CeO₂, como se muestra en la Figura 4.8.

En el caso del óxido de cobre (Figura 4.8 - A), se observan amplias zonas en las que se identifican claramente dos planos cristalinos con distancias interplanares de 2,4 y 2,6 Å respectivamente, que se atribuyen, en base a su posición relativa y a la similitud con las distancias interplanares obtenidas mediante difracción de rayos X (2,33 y 2,53 Å respectivamente) con los planos (111) y (002) del CuO.

En la segunda zona estudiada (Figura 4.8 - B) se pueden ver pequeñas estructuras (de en torno a 4-5 nm) en las que predomina un plano cristalino con una distancia interplanar de 3,2 Å, asignado al plano (111) del CeO₂ (3,13 Å mediante XRD).

2.- CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES REDOX

Las particulares propiedades catalíticas de los sistemas basados en combinaciones entre cobre y ceria para la oxidación de CO se atribuyen, de forma general, a la alta actividad redox de este tipo de sistemas y especialmente en las zonas de interfase entre ambos componentes ^(20, 21, 22, 23, 24).

Con el objetivo de analizar las propiedades redox de los diferentes catalizadores inversos aquí considerados, se ha llevado a cabo una serie de experimentos, que se detallarán en los siguientes apartados, en los que se han monitorizado estos sistemas en cuanto a su comportamiento redox, mediante diversas técnicas basadas en radiación sincrotrón, durante su exposición a diferentes atmósferas.

2.1.- ENSAYOS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada (TPR), en los que se empleó, como agente reductor, tanto H₂ como CO (en ambos casos con una concentración de un 5% de agente reductor en helio), analizando el sistema durante el transcurso de los mismos mediante difracción de rayos X con resolución temporal.

Durante el transcurso de estos experimentos, independientemente del catalizador analizado y del agente reductor empleado, se observa la reducción tanto del cobre, como de una parte del cerio. El proceso de reducción de la fase de cobre se hace evidente por la desaparición de los picos de difracción propios de la fase tenorita del óxido de cobre y la consiguiente aparición de los correspondientes al cobre metálico. En el caso del cerio, sin embargo, la reducción que tiene lugar a lo largo del experimento TPR (que alcanza una temperatura de 500 °C) tiene una extensión mucho menor, probablemente limitado a zonas interfaciales Cu-Ce o relativamente próximas a ésta ⁽²³⁾ y/o superficiales, pues la temperatura necesaria para reducir el *bulk* de la ceria se sitúa en torno a los 800 °C ^(25, 26) y, por tanto, no aparecen en ningún momento picos de difracción correspondientes a Ce₂O₃ (u otras fases intermedias no estequiométricas más o menos estables), con lo que este proceso de reducción debe apreciarse de forma indirecta. En este sentido, como ya se discutió anteriorente, un aumento del grado de reducción del óxido de cerio implica la pérdida de iones O²⁻ de la estructura del mismo y, consiguientemente, el incremento de la concentración de iones Ce³⁺ para mantener la neutralidad de la red, lo que, debido al mayor radio iónico de éstos respecto a los iones Ce⁴⁺ ⁽²⁷⁾, se traduce en un incremento en el tamaño de la celdilla unidad de la estructura fluorita del CeO₂ ^(28, 29, 30). Ello se pone de manifiesto, por tanto, por un desplazamiento a menores ángulos de los picos de difracción de la ceria; hay que tener en cuenta, igualmente, que conforme avanza el experimento TPR este parámetro también aumentará debido a la expansión térmica de la red (de manera lineal

⁽³¹⁾), apreciándose de este modo, el comienzo de la reducción de la ceria por una inflexión en la evolución de la expansión de la red. En la Figura 4.9 pueden verse, a modo ilustrativo, los difractogramas obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 durante el experimento de reducción a temperatura programada bajo H₂.

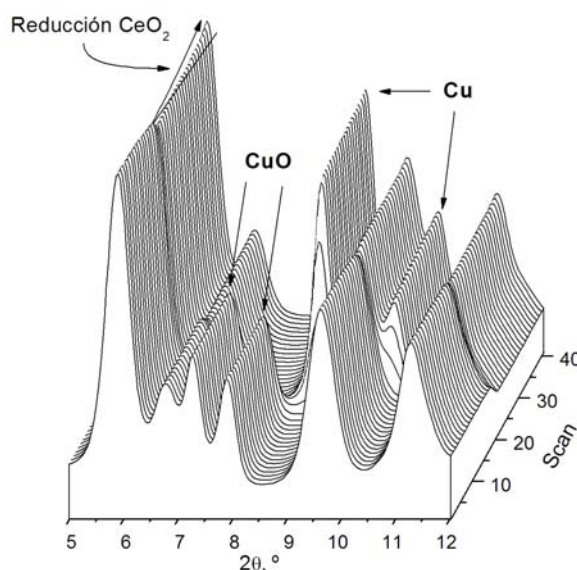


Figura 4.9.- Difractogramas de rayos X obtenidos durante la reducción a temperatura programada del catalizador Cu6Ce4 bajo 5% H₂ (He). Se marcan los picos correspondientes a las fases de cobre observadas así como la desviación en la expansión de la red de la ceria (ver texto principal para los detalles).

Una vez realizado el análisis Rietveld de estos difractogramas se pueden apreciar diferencias significativas en función del agente reductor empleado, tal y como puede observarse para el catalizador Cu6Ce4 al comparar la Figura 4.10 (CO-TPR) con la Figura 4.11 (H₂-TPR).

En primer lugar, podemos apreciar que la temperatura a la que se produce la reducción del cobre es menor cuando se emplea CO como agente reductor, comenzando algo por encima de los 100 °C, que cuando se emplea H₂, no apreciándose en este caso el inicio del proceso de reducción hasta los 150 °C aproximadamente.

En todos los casos se observa que la reducción del cobre se produce en una única etapa, de Cu²⁺ a Cu⁰, sin picos apreciables correspondientes a Cu₂O, tal y como se esperaría de acuerdo a resultados previos sobre sistemas Cu-Ce ^(25, 32).

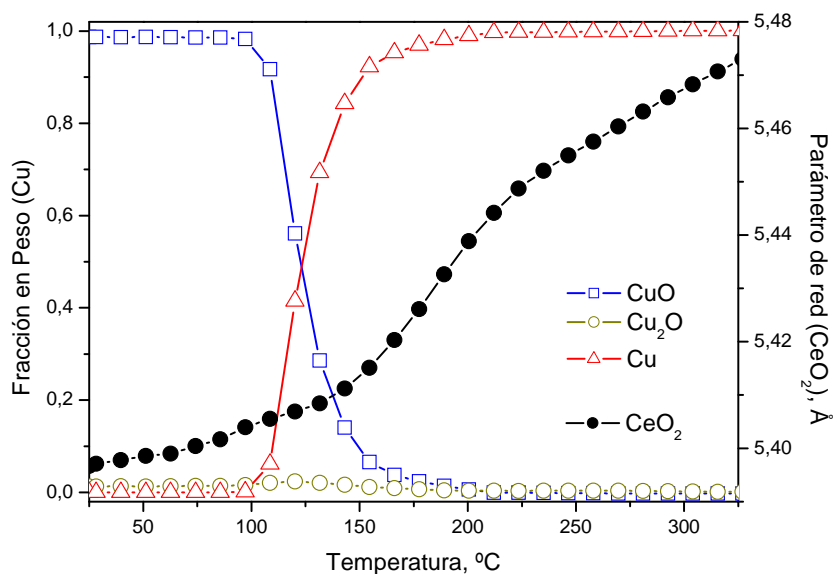


Figura 4.10.- Evolución de las fases de cobre y del parámetro de red de la ceria durante la reducción a temperatura programada del catalizador Cu6Ce4 bajo 5% CO (He).

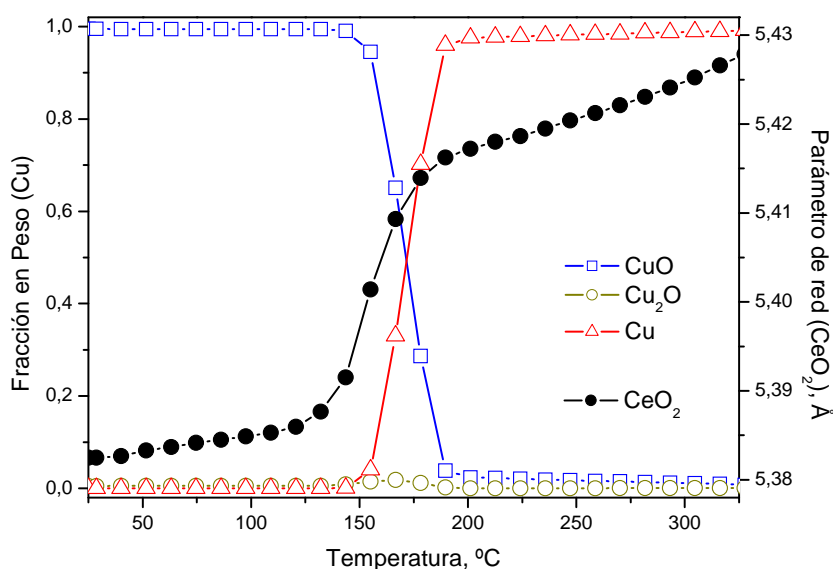


Figura 4.11.- Evolución de las fases de cobre y del parámetro de red de la ceria durante la reducción a temperatura programada del catalizador C6C4 bajo 5% H₂ (He).

Una diferencia más respecto al comportamiento de estos sistemas inversos en los ensayos TPR en función del agente reductor empleado, se relaciona con el hecho de que, al reducir bajo CO, no se aprecia reducción de la fase de cerio hasta que se ha alcanzado una reducción casi completa de la fase de cobre (esta reducción secuencial del sistema está de acuerdo con un mecanismo propuesto anteriormente por el grupo de investigación en el que se enmarca la presente Tesis Doctoral para catalizadores de este tipo empleando otras técnicas de caracterización (XPS, DRIFTS y EPR, fundamentalmente) ⁽²³⁾), mientras que, cuando se emplea H₂ como agente reductor la reducción de ambas fases, cobre y cerio, es prácticamente simultánea ⁽³²⁾.

Todos los catalizadores estudiados presentan perfiles de reducción similares, diferenciándose únicamente en la temperatura a la que se produce la reducción de cada una de las fases. En los experimentos H_2 -TPR la reducción del sistema comienza a menor temperatura en el catalizador no dopado (150 °C) que en los dopados con Zn o Mn (170 °C); en los experimentos CO-TPR también el catalizador no dopado es el que presenta una menor temperatura para la reducción de la fase de cobre (100 °C) pero existe un mayor diferencia entre los sistemas en cuanto a la temperatura de reducción, ya que en el catalizador dopado con Mn este proceso comienza alrededor de los 125 °C, y en el catalizador dopado con Zn no se observa reducción de la fase de cobre hasta los 170 °C.

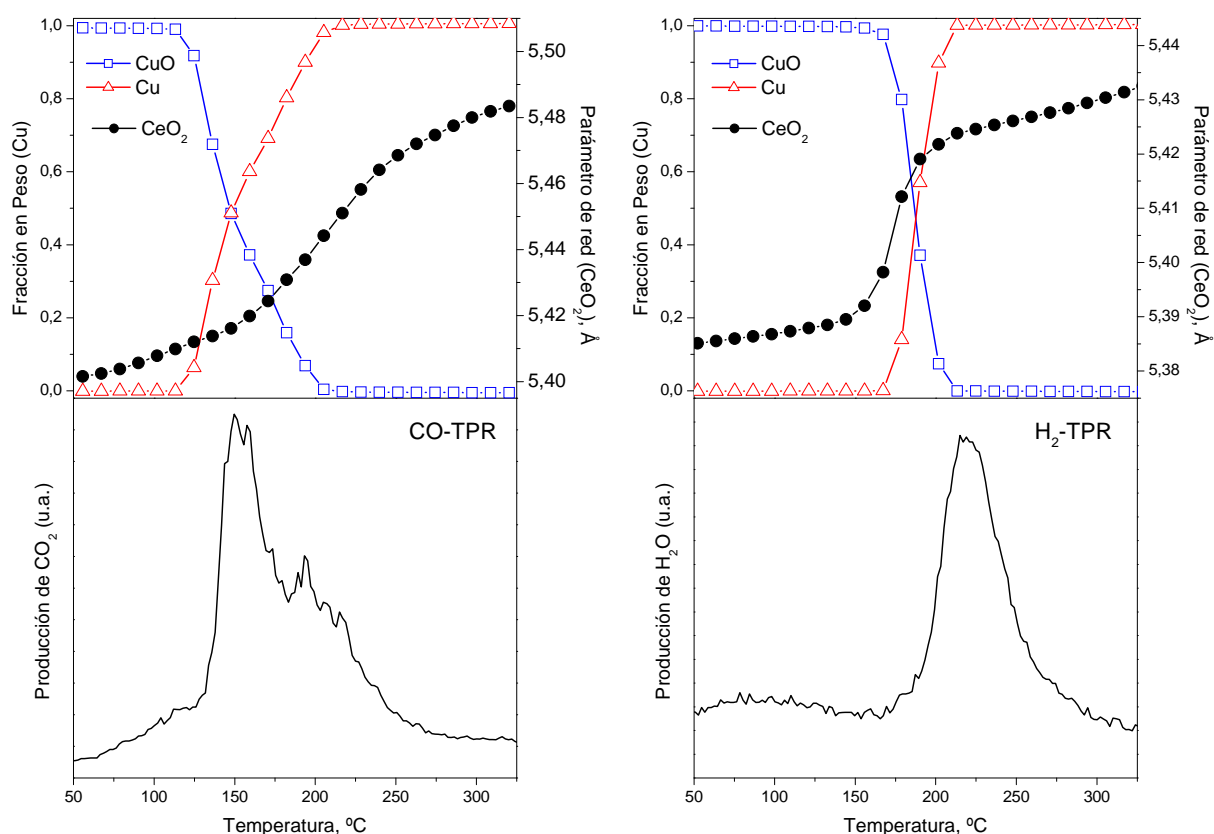


Figura 4.12.- Evolución de la señal de H_2O o CO_2 (MS) y de las fases de cobre y del parámetro de red de la ceria durante los experimentos CO-TPR (izquierda) y H_2 -TPR (derecha) para el catalizador $(Cu_9Mn_1)_6Ce_4$.

Los gases de salida se monitorizaron mediante espectrometría de masas, sin embargo, debido a la pequeña cantidad de muestra empleada en estos experimentos, es muy complicado observar los consumos de CO o H_2 producidos, ya que la cantidad empleada en la reducción de los sistemas es casi insignificante en relación a la introducida, sin embargo, sí es fácilmente observable la generación de CO_2 o H_2O respectivamente.

Aunque hay que tener en cuenta que estos perfiles pueden verse afectados por procesos de desorción de la superficie del catalizador, se pueden observar en la Figura 4.12 dos picos de

producción de CO_2 en los experimentos CO-TPR, consistentes con el anteriormente mencionado proceso de reducción secuencial del cobre y del cerio, mientras que se observa un único pico de producción de H_2O en los experimentos H_2 -TPR, de acuerdo con la reducción prácticamente simultánea de ambas fases.

2.2.- EXPERIMENTOS COMBINADOS XANES-XRD

A pesar de que los experimentos de difracción de rayos X in-situ con resolución temporal nos aportan una información de una gran calidad, no podemos olvidar la información está limitada a las fases del sistema que disponen de orden a largo alcance y, por tanto, la técnica no es sensible a la presencia de fases altamente desordenadas. Es conveniente recordar que la caracterización de estos catalizadores, por medio de difracción de rayos X y espectroscopía Raman, sugiere la existencia de una importante cantidad de cobre en forma amorfa. La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), por su parte, es únicamente sensible a la estructura a corto alcance (en el rango de unas pocas esferas de coordinación). Por lo tanto, ambas técnicas son complementarias, y la posibilidad de emplear ambas en un mismo experimento nos puede aportar una descripción muy detallada del sistema ⁽³³⁾.

Se estudió la reducción del catalizador Cu_6Ce_4 bajo 5% CO (He) hasta los 200 °C, y su posterior reoxidación bajo 20% O_2 (He) entre 200 y 300 °C. Durante el transcurso del experimento se monitorizó el sistema mediante difracción de rayos X y, en diferentes puntos durante el transcurso del mismo se tomaron espectros de absorción de rayos X (XANES) en el borde K del cobre ^(30, 33).

El análisis Rietveld de los difractogramas obtenidos (Figura 4.13) nos muestra, tal y como se ha expuesto en el apartado anterior, que el cobre presente en el catalizador Cu_6Ce_4 , inicialmente constituido por CuO de forma exclusiva, se reduce a cobre metálico de forma directa por la acción del CO a una temperatura inferior a los 200 °C. Sin embargo, cuando se sustituye la corriente de entrada al reactor para reoxidar la muestra (manteniendo el sistema a 200 °C) se observa una eliminación casi instantánea del cobre metálico del sistema, que pasa principalmente a CuO, pero también una parte muy importante a Cu_2O , que continúa oxidándose lentamente a CuO, de acuerdo a resultados anteriores sistemas de cobre-ceria que apuntaban a una estabilización de las especies de Cu^+ durante la reoxidación del sistema ⁽²³⁾. La consiguiente elevación de la temperatura del sistema aumenta el grado de oxidación del catalizador, volviéndose a encontrar el sistema totalmente oxidado tras 30 minutos a 300 °C.

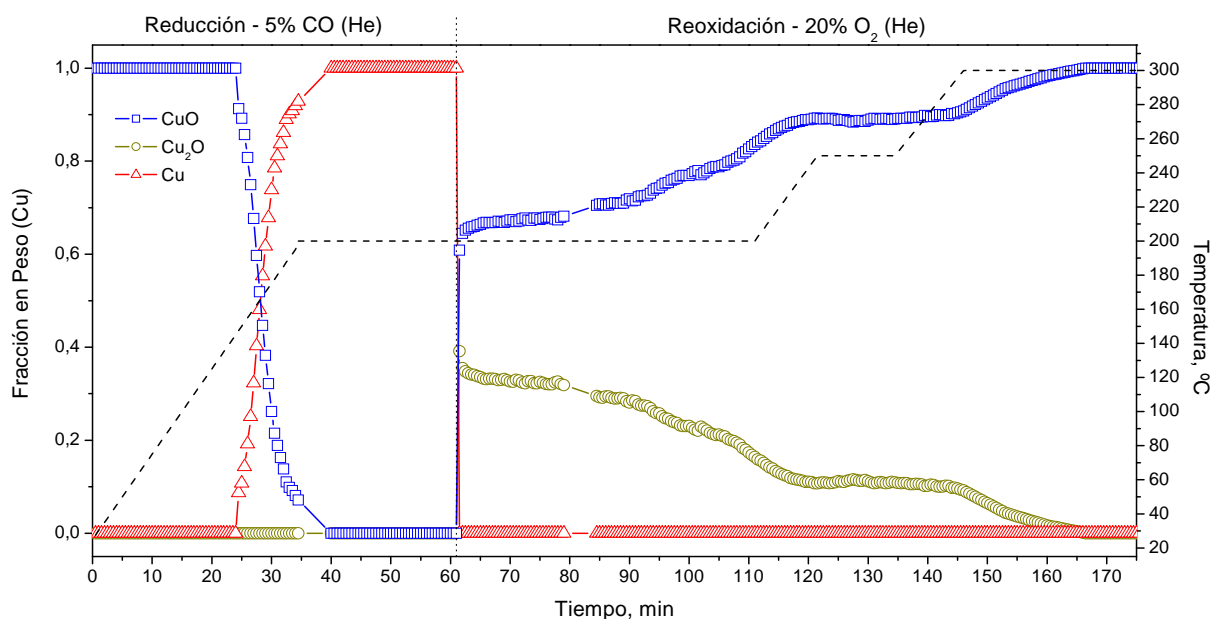


Figura 4.13.- Evolución de las fases de cobre durante la reducción bajo 5% CO (He) y posterior reoxidación bajo 20% O₂ (He) del catalizador Cu₆Ce₄. Cu₆Ce₄ de acuerdo a datos de XRD. Nótese que la temperatura se representa en forma de línea de puntos con la correspondiente escala a la derecha de la gráfica

Los espectros XANES obtenidos durante el transcurso del experimento se muestran en la Figura 4.14, éstos se ajustaron mediante combinación lineal de referencias de Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰; los resultados numéricos de dicho ajuste, así como los obtenidos a partir de los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Tabla 4.5.

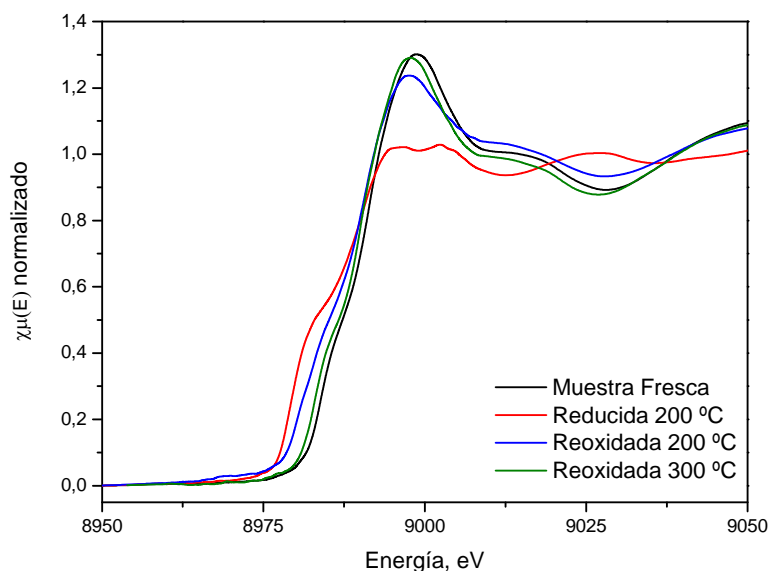


Figura 4.14.- Espectros XANES obtenidos para el catalizador Cu₆Ce₄ en diferentes puntos durante el transcurso de su reducción bajo 5% CO (He) y posterior reoxidación bajo 20% O₂ (He).

Como puede observarse, ambas técnicas revelan que tanto en el catalizador inicial como en la muestra reoxidada a 300 °C, el cobre se encuentra totalmente oxidado. Sin embargo, tanto en la

muestra reducida como en la reoxidada a 200 °C, ambas técnicas reportan diferentes cantidades de Cu^0 , Cu^+ y Cu^{2+} ; en ambos casos el análisis mediante XRD es incapaz de detectar la totalidad de las fases minoritarias (Cu^+ y Cu^{2+} en la muestra reducida, y Cu^0 y Cu^+ en la muestra reoxidada), probablemente debido al elevado desorden estructural de estas fases ⁽³⁰⁾.

<i>Muestra</i>	<i>Cu^{2+}</i>		<i>Cu^+</i>		<i>Cu^0</i>	
	<i>XANES</i>	<i>XRD</i>	<i>XANES</i>	<i>XRD</i>	<i>XANES</i>	<i>XRD</i>
<i>Fresca</i>	1,00	1,00	0	0	0	0
<i>Reducida a 200°C</i>	0,13	0	0,17	0	0,70	1,00
<i>Reoxidada a 200°C</i>	0,47	0,69	0,30	0,31	0,23	0
<i>Reoxidada a 300°C</i>	1,00	1,00	0	0	0	0

Tabla 4.5.- Fracción de los diferentes componentes de la fase de cobre en el catalizador Cu_6Ce_4 , obtenidas mediante XRD y XANES, en diferentes puntos durante el transcurso de su reducción bajo 5% CO (He) y posterior reoxidación bajo 20% O_2 (He).

Por lo tanto, los datos de este análisis apuntan a que la parte del cobre que se encuentra en forma amorfa en el catalizador fresco presenta una mayor resistencia a los procesos de reducción y reoxidación, lo que se manifiesta por una mayor concentración detectada por XANES respecto a la detectada por XRD de cobre con un mayor estado de oxidación en el catalizador reducido a 200 °C y de cobre con menor estado de oxidación en el catalizador reoxidado a 200 °C.

En este sentido, si bien debemos tener en cuenta las limitaciones del análisis realizado para extraer la información de los espectros XANES ⁽³⁴⁾, cabe mencionar que las evoluciones de CO_2 o H_2O durante los ensayos TPR muestran cierto retraso con respecto a la correspondiente evolución de los cambios redox en el catalizador (Figura 4.12); esta discrepancia podría por tanto estar relacionada con los cambios redox en la fase amorfa puestos de manifiesto en este análisis.

3.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- J.E. Spanier, R.D. Robinson, F.Zhang, S.W. Chan, I.P. Herman. *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 245407.
- 2.- W. Shan, W. Shen, C. Li. *Chem. Mater.* 15 (2003) 4761.
- 3.- J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber. *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435.
- 4.- X.Q. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19595.
- 5.- J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, R.X. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin. *J. Raman Spectrosc.* 30 (1994) 413.
- 6.- T.H. Fleisch, G.J. Mains. *Appl. Surf. Sci.* 10 (1982) 51.
- 7.- J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6921
- 8.- J. Morales, A. Caballero, J.P. Holgado, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 10185.
- 9.- W. Grünert, N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, M.R.H. Siddiqui, G.N. Baeva. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10832.
- 10.- I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1101.
- 11.- F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis. *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236.
- 12.- K. Rida, A. López Cámara, M. Peña, A. Martínez-Arias. *Appl. Catal. A.* (Enviado para publicación).
- 13.- B.R. Stromheimer, D.M. Hercules. *J. Catal.* 86 (1984) 266.
- 14.- B.R. Stromheimer, D.M. Hercules. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4922.
- 15.- V. Di Castro, G. Polzonetti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon.* 48 (1989) 117.
- 16.- D.D. Sarma, C.N.R. Rao. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phemom.* 20 (1980) 25.
- 17.- B.R. Strohmeier, D.D. Leyden, R.S. Field, D.M. Hercules. *J. Catal.* 94 (1985) 514.
- 18.- E. McCafferty, J. P. Wightman. *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549.
- 19.- D. Gamarra, A. López Cámara, M. Monte, S.B. Rasmussen, L.E. Chinchilla, A.B. Hungría, G. Munuera, N. Gyorffy, Z. Schay, V. Cortés Corberán, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias. *Appl. Catal. B: Environ.* 130-131 (2013) 224.
- 20.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195 (2000) 207.
- 21.- J.B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 107.
- 22.- G. Sedmak, S. Hočevár, J. Levec. *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- 23.- A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17983.
- 24.- G. Avgouropoulou, T. Ioannides, H. Matralis. *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 87.
- 25.- A. Pintar, J. Batista, S. Hocevar. *J. Colloid Interf. Sci.* 285 (2005) 218.
- 26.- H.C. Yao, Y.F. Yu Yao. *J. Catal.* 86 (1984) 254.

- 27.- R.D. Shannon. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- 28.- A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 439.
- 29.- X.Q. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *Top. Catal.* 49 (2008) 7.
- 30.- A.I. Frenkel, Q. Wang, N. Marinkovic, J.G. Chen, L. Barrio, R. Si, A. López Cámara, A.M. Estrella, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson. *J. Phys.Chem. C.* 115 (2011) 17884.
- 31.- M.D. Mathews, B.R. Ambekar, S.K. Tyagi. *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 246.
- 32.- M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Kaspar. *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 192.
- 33.- S.N. Ehrlich, J.C. Hanson, A. López Camara, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, R. Si , S. Khalid, Q.Wang. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 649 (2011) 213.
- 34.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23237.

CAPÍTULO V - SISTEMAS INVERSOS CeO_2/CuO **PARA CO-PROX**

1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES CO-PROX	179
1.1.- EXPERIMENTOS XPS IN-SITU	179
1.2.- EXPERIMENTOS OPERANDO-XAS.....	186
1.3.- ENSAYOS OPERANDO-DRIFTS.....	190
1.3.1.- Ensayos Operando-DRIFTS sobre el catalizador Cu_6Ce_4	191
1.3.2.- Efecto del dopaje de la fase de cobre.....	204
2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	210
2.1.- ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN SEPARADA DE CO Y H_2	211
2.2.- ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO	213
2.3.- EFECTO DE CO_2 Y H_2O EN LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO	215
3.- DISCUSIÓN GENERAL.....	221
4.- BIBLIOGRAFÍA	225

1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES CO-PROX

Las técnicas de caracterización en modo *Operando* tienen una gran relevancia para comprender los cambios que ocurren en el catalizador cuando éste se expone a diferentes atmósferas de reacción y permiten, además, establecer relaciones directas entre la estructura de los catalizadores y su actividad pues se realizan en condiciones próximas a las reales de operación del mismo ⁽¹⁾.

Para analizar los catalizadores en condiciones de reacción CO-PROX se han realizado experimentos *Operando*-DRIFTS y *Operando*-XAS.

Además, se han realizado experimentos XPS in-situ; en este caso, las condiciones en las que se debe realizar el análisis (empleo de una pastilla de catalizador en contacto con bajas presiones de una mezcla reactiva) no pueden asimilarse a las propias de una operación real, sin embargo, estos experimentos pueden indicarnos cómo se comportan los catalizadores estudiados bajo diferentes condiciones representativas de la reacción CO-PROX ⁽²⁾.

1.1.- EXPERIMENTOS XPS IN-SITU

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica que nos ofrece información sobre la región superficial del catalizador, sólo hasta unos pocos nanómetros de profundidad, por lo tanto, nos ofrece información relevante sobre la parte del catalizador que está realmente en contacto con el medio de reacción.

Al contrario que en un experimento XPS realizado en un equipo convencional de laboratorio, en el que se puede someter a una determinada atmósfera al catalizador y posteriormente se traslada a la cámara de análisis en la que, en la gran mayoría de los casos, es sometido a ultraalto vacío como requisito fundamental para la adquisición de los espectros, la realización de los experimentos XPS in-situ bajo diferentes atmósferas de reacción empleando radiación sincrotrón como fuente de los rayos X, a pesar de tener que realizarse con flujos pequeños de gas (15,5 sccm, o cm³ min⁻¹ medidos en condiciones estándar) y presión relativamente baja (0,5 mbar; típicamente por debajo de 1 mbar en cualquier caso), nos permite una mejor visualización de las propiedades redox del sistema ya que permite evitar cualquier posible proceso que se produzca en el catalizador como consecuencia la aplicación del vacío y de la irradiación de la muestra en tales condiciones.

Se estudió, mediante esta técnica, el catalizador Cu₆Ce₄ bajo las condiciones que se detallan en la Tabla 5.1, representativas de procesos redox bajo CO y de la reacción CO-PROX analizando, en todos los casos, las zonas correspondientes a los orbitales Cu 2p, Ce 3d, C 1s y O 1s, además del electrón Auger Cu L₃VV ⁽²⁾.

Código	Atmósfera	Temperatura de registro
<i>a</i>	7,75 sccm O ₂ + 7,75 sccm He	20 °C (Tras 1h de pretratamiento a 400 °C bajo esa atmósfera)
<i>b</i>	1 sccm CO + 14,5 sccm He	20 °C
<i>c</i>	1 sccm CO + 14,5 sccm He	100 °C
<i>d</i>	1 sccm CO + 1,5 sccm O ₂ + 13 sccm He	100 °C
<i>e</i>	1 sccm CO + 1,5 sccm O ₂ + 13 sccm H ₂	100 °C
<i>f</i>	1 sccm CO + 1,5 sccm O ₂ + 13 sccm H ₂	150 °C

Tabla 5.1.- Condiciones empleadas en la adquisición de espectros XPS.

La Figura 5.1 muestra la evolución de los gases de salida del reactor durante el experimento XPS in-situ. Podemos observar cómo se genera CO₂ desde un primer contacto de la mezcla reactiva con el catalizador, indicando la presencia de un proceso de reducción a temperatura ambiente, probablemente limitado exclusivamente a zonas interfaciales Cu-Ce. Dicho proceso de reducción ha sido observado para catalizadores convencionales de cobre soportado sobre cerio en múltiples ocasiones ^(3, 4, 5, 6).

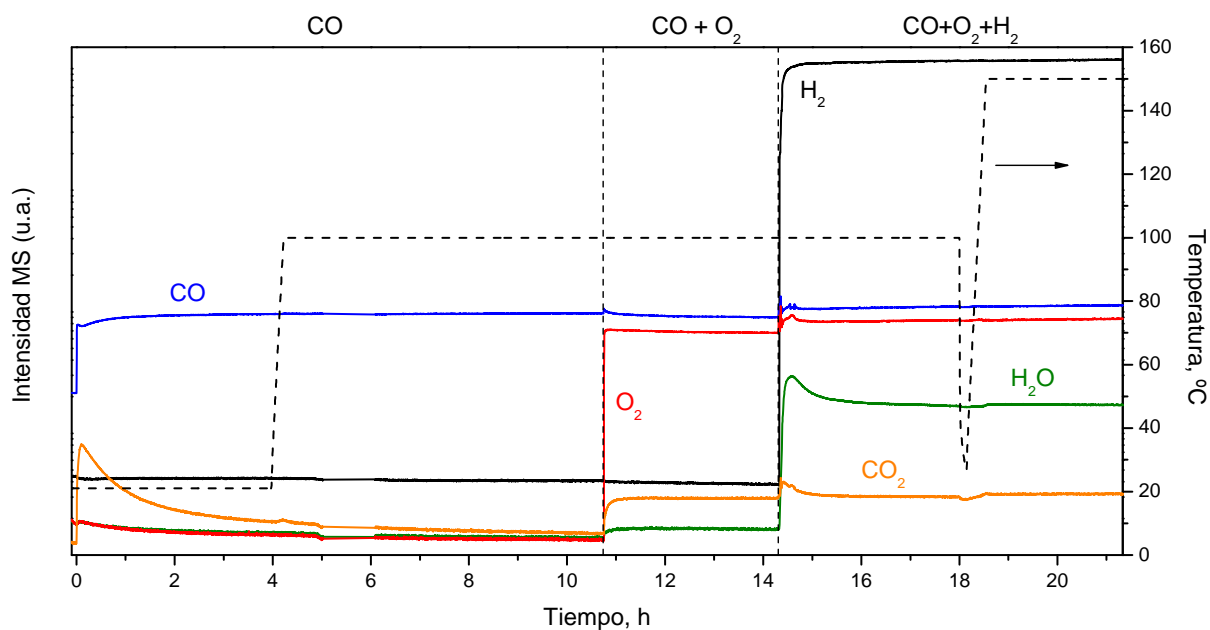


Figura 5.1.- Evolución de los gases de salida del reactor durante el experimento XPS in situ para el catalizador Cu6Ce4

No se aprecian cambios significativos en la evolución de CO o CO₂, más que un muy pequeño pico en la producción del último, al aumentar la temperatura hasta los 100 °C, lo que, en principio,

nos sugeriría que el proceso de reducción anteriormente referido no avanza de forma significativa al elevar la temperatura a 100 °C.

Al introducir O₂ junto con el CO a 100 °C se comienza a producir la oxidación del monóxido de carbono, como pone de manifiesto la generación estable de CO₂. Parece producirse también un pequeño descenso en la intensidad de la señal de CO, en cualquier caso, debido a que las condiciones en las que se realiza el análisis no permiten alcanzar conversiones significativas, éstas son muy complicadas de apreciar de forma cuantitativa a través de la evolución de los reactivos o productos de reacción.

Cuando el helio se sustituye por H₂ se producen varios efectos en la evolución de los gases de salida; en primer lugar podemos observar una ligera variación en las intensidades de los gases que se registraban con anterioridad a la introducción de hidrógeno (CO, CO₂ y O₂), que puede explicarse en base a la diferente sensibilidad del espectrómetro de masas en la detección de H₂ y He. Este hecho nos impide precisar si la introducción de H₂ tendría algún efecto sobre el grado de conversión de CO, aunque la escasa variación observada en la intensidad de CO₂ parece indicar que, en caso de existir, este efecto no sería significativo.

En segundo lugar, al introducir el H₂ en la mezcla de reacción, aparece una señal relativamente intensa y estable correspondiente una relación $m/z = 18$, es decir, a agua, lo que nos podría indicar que ésta proviene de la oxidación de parte del hidrógeno introducido. Sin embargo, el no observar una disminución en la intensidad de la señal $m/z = 32$, correspondiente al O₂ (que se esperaría apreciar si se estuviera consumiendo en oxidar H₂, teniendo en cuenta la elevada intensidad relativa de la señal de agua), junto al hecho de que, al disminuir la temperatura hasta 30 °C, no se detectan variaciones significativas en la señal $m/z = 18$ (sí observándose para la correspondiente al CO₂ a pesar de ser relativamente bastante menos intensa), nos sugiere que esta señal de agua procedería, probablemente, de su presencia como impureza en la propia corriente de H₂. A pesar de esto, con los datos obtenidos no puede descartarse de forma concluyente que se produzca un pequeño grado de oxidación de H₂ en estas condiciones.

Al elevar la temperatura hasta los 150 °C se detecta un ligero aumento en la señal correspondiente a CO₂, así como en la señal $m/z = 18$, correspondiente al agua, indicando que a esta temperatura sí se produce, sin ningún género de dudas, la reacción de oxidación de H₂.

Analizando ahora los espectros XPS obtenidos obtenidos a lo largo de este experimento, podemos apreciar que, para el catalizador inicial tras el pretratamiento de oxidación a 400 °C, tanto cobre como cerio parecen encontrarse totalmente oxidados, en base a las consideraciones anteriormente descritas (véase Apartado 1.5 - Capítulo IV)^(7, 8, 9, 10, 11). Un análisis más detallado nos

indica, sin embargo, que mientras que en el caso del cobre la posición a la que se sitúan los picos XPS y Auger, así como la intensidad relativa de los picos satélite respecto a los picos principales sí es muy similar a la esperada para CuO, en el caso del cerio aún es necesario introducir una pequeña contribución de Ce^{3+} para ajustar de forma satisfactoria el espectro XPS.

Este ligero grado de reducción puede atribuirse, como se comentó en el capítulo anterior, al pequeño tamaño de los cristales de ceria presentes en estos catalizadores inversos ⁽¹²⁾, no pudiendo descartarse que se deba también a cierto grado de incorporación del cobre en la estructura fluorita de la ceria.

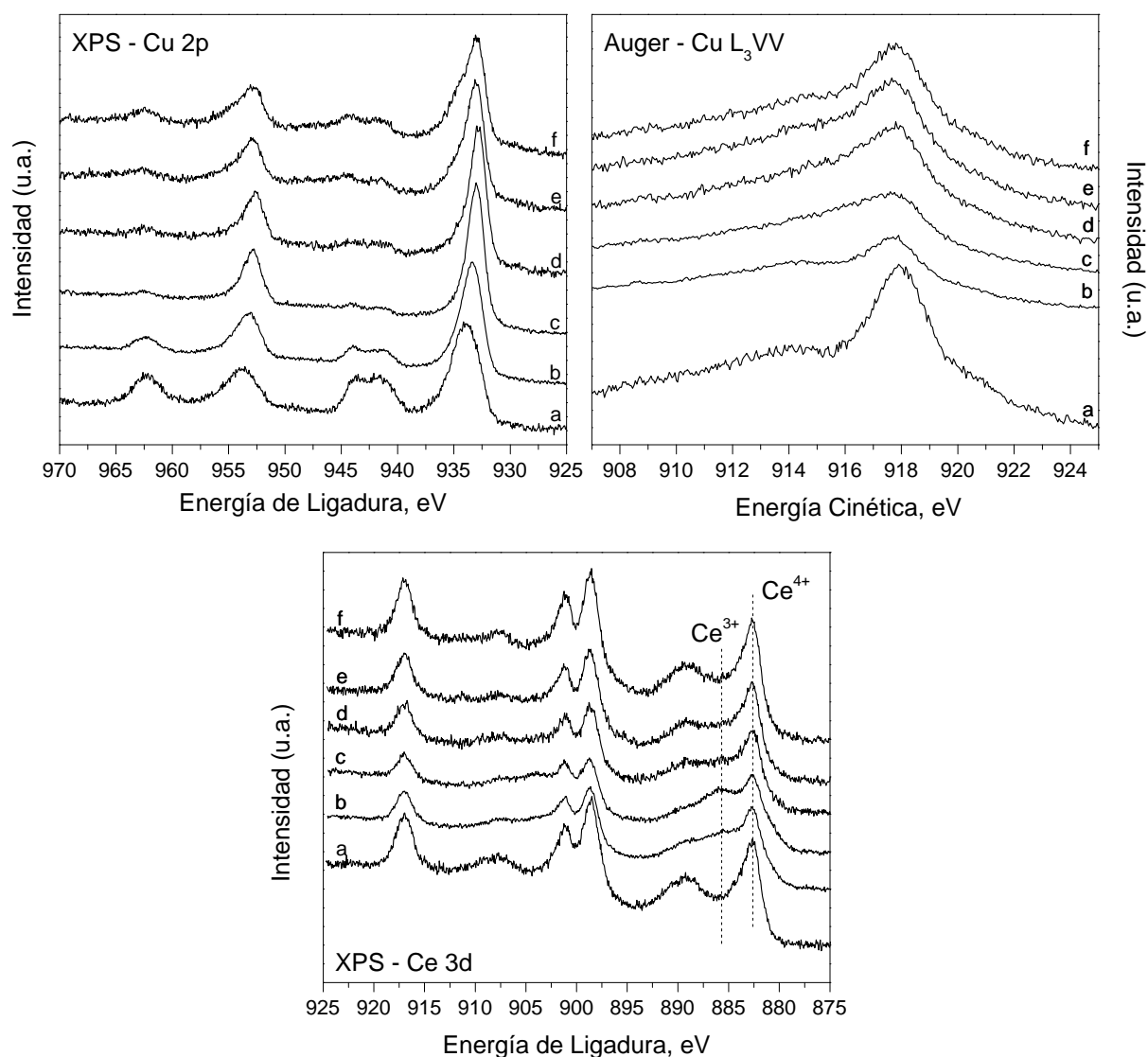


Figura 5.2.- Espectros XPS del orbital Cu 2p y su correspondiente espectro Auger L₃VV, así como espectro XPS del orbital Ce 3d para el catalizador Cu6Ce4 en las condiciones detalladas en la Tabla 5.1.

Estos resultados contrastan con la caracterización mediante XPS de las muestras iniciales analizada con anterioridad (Apartado 1.5 - Capítulo IV), donde se apreciaba un importante grado de

reducción de las mismas, tanto del cobre como del cerio, lo que corroboraría la hipótesis de que dicha reducción estaría relacionada, al menos en parte, con la irradiación de la muestra bajo vacío para la adquisición de los espectros XPS convencionales ⁽¹⁰⁾.

En la Figura 5.2 se representan los espectros XPS de los orbitales Cu 2p, con el electron Auger L₃VV asociado, y Ce 3d obtenidos bajo las diferentes atmósferas consideradas. Se puede observar cómo la introducción de una pequeña cantidad de CO, incluso a temperatura ambiente, provoca una significativa reducción superficial tanto del cobre, puesta de manifiesto principalmente por la pérdida de intensidad de los picos satélite en el espectro XPS, como del cerio, por la evidente aparición de bandas atribuibles a especies Ce³⁺. Este proceso de reducción está de acuerdo con la producción de CO₂ observada desde un primer contacto del catalizador con CO observada anteriormente (Figura 5.1).

La reducción del sistema avanza al aumentar la temperatura hasta los 100 °C, de forma pronunciada para el cerio, y más ligeramente en el caso del cobre. En este caso, la reducción del catalizador no viene acompañada por una producción significativa de CO₂, lo que podría estar relacionado con el hecho de que se produzca mayoritariamente su adsorción sobre la superficie del catalizador, de acuerdo a los resultados obtenidos para el orbital C 1s, que se analizarán más adelante.

Cuando se introduce oxígeno junto con el CO, manteniendo la temperatura a 100 °C, se observa cierto grado de reoxidación en el cerio, sin embargo, no se producen cambios significativos en el estado de oxidación del cobre. Podemos ver, además, cómo la introducción de H₂ no afecta de manera significativa al estado de oxidación de cobre o cerio en la superficie, aunque al elevar la temperatura a 150 °C sí se aprecia una mayor reoxidación en el cerio.

La evolución del estado de oxidación superficial del cobre se puede observar de forma más evidente combinando la posición del pico 2p_{3/2} y el correspondiente pico Auger en el denominado diagrama de Wagner (Figura 5.3). A partir de esta representación podemos observar que el catalizador inicial presenta parámetros muy similares a los que se esperarían para una referencia de óxido de cobre, en buen acuerdo con la presencia de cristales de gran tamaño de CuO; la reducción de la fase de cobre bajo las atmósferas consideradas provoca el desplazamiento de los picos XPS y Auger a lo largo de la línea que uniría las referencias de CuO y Cu₂O, lo que pone de manifiesto que el cobre se mantiene mayoritariamente dentro del par redox Cu²⁺/Cu⁺ bajo las condiciones empleadas; sin embargo, el hecho de que se obtengan valores de energía cinética del electrón Auger L₃VV ligeramente por encima de los esperados, podría indicarnos la presencia de un pequeño porcentaje de especies cobre metálico, especialmente para temperaturas superiores a 100 °C.

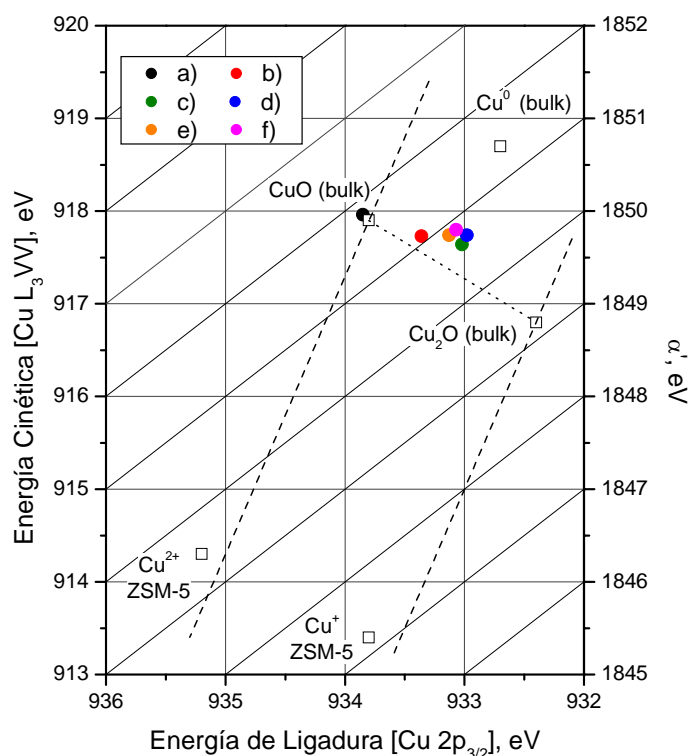


Figura 5.3.- Diagrama de Wagner del cobre para el catalizador Cu6Ce4 en las condiciones detalladas en la Tabla 5.1. Nótese que los puntos correspondientes a muestras de referencia se presentan como cuadrados vacíos.

El análisis de la evolución de los espectros XPS para el orbital C 1s (Figura 5.4) nos muestra la presencia de dos bandas en el catalizador inicial tras el pretratamiento de oxidación a 400 °C; como se discutió con anterioridad (véase Apartado 1.5 - Capítulo IV), la primera de ellas, a mayores energías de ligadura, corresponde a especies carbonato, mientras que la segunda se debe a carbono procedente de la contaminación ambiental inevitable en cualquier muestra expuesta a la atmósfera⁽¹⁴⁾. La presencia de estas especies carbonosas, incluso tras el tratamiento de oxidación a 400 °C, se debe fundamentalmente al elevado carácter básico de la ceria, que hace muy complicada la eliminación total de este tipo de especies⁽¹³⁾.

Tras la introducción de CO en el sistema, se observa un ligero incremento en la intensidad de la banda asignada a especies carbonato, pero sobre todo, un gran crecimiento de la banda asignada, en el catalizador inicial, a contaminación carbonosa; en este caso, sin embargo, esta banda se debe asignar a CO adsorbido sobre la superficie del catalizador^(15, 16, 17).

La intensidad de la banda asignada a las especies carbonilo se incrementa considerablemente al aumentar la temperatura a 100 °C, en buena correlación con el aumento en el grado de reducción del catalizador puesto anteriormente de manifiesto, teniendo en cuenta que la estabilidad de estas especies carbonilo es considerablemente superior cuando se adsorben sobre sitios de cobre

parcialmente reducido (Cu^+) respecto a cuando el centro de adsorción se encuentra totalmente oxidado (Cu^{2+})⁽¹⁸⁾. Igualmente, se observa un aumento en la señal de especies carbonato, lo que justificaría que la concentración de CO₂ en la corriente de salida se incremente sólo ligeramente con ese aumento de temperatura (Figura 5.1).

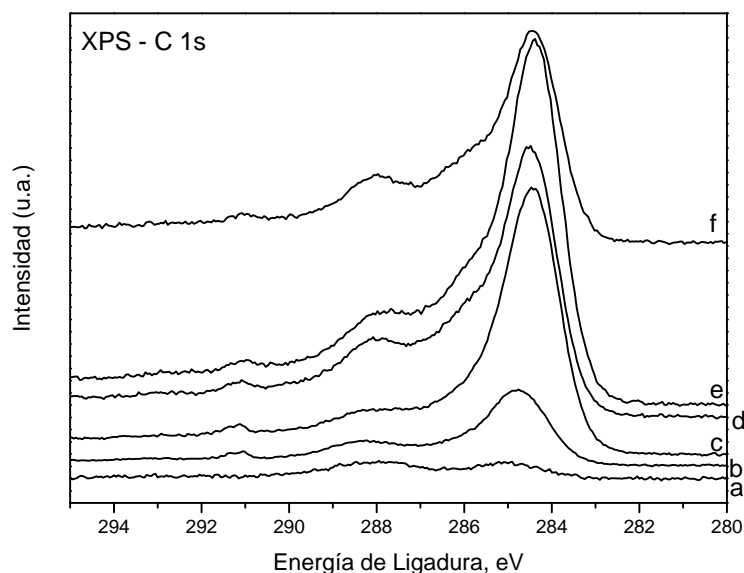


Figura 5.4.- Espectros XPS del orbital C 1s para el catalizador Cu6Ce4 en las condiciones detalladas en la Tabla 5.1.

La introducción de oxígeno en la mezcla de reacción provoca un ligero descenso de la intensidad de esta banda de carbonilo (probablemente debido a su participación en la oxidación de CO, ya que no se observan variaciones significativas del estado de oxidación superficial del cobre), que viene acompañado de un incremento de la intensidad de la banda asociada a carbonatos como consecuencia del aumento de la concentración de CO₂ asociada al proceso de oxidación de CO (Figura 5.1).

La introducción de hidrógeno a la misma temperatura no produce cambios importantes en el espectro, excepto un pequeño aumento de la concentración de carbonilos presentes en la superficie del catalizador. Ésta señal disminuye apreciablemente al aumentar la temperatura a 150 °C bajo la misma mezcla de reacción lo cual, a la vista de que no se produce un gran cambio en el estado de oxidación del cobre (Figura 5.2), debe atribuirse a la propia estabilidad térmica de dicho carbonilo; la banda asociada a especies carbonatos, sin embargo, permanece inalterada.

En cuanto al espectro del orbital O 1s (Figura 5.5) se pueden observar básicamente dos procesos. Por un lado, la variación de la intensidad de la banda situada alrededor de 529,5 eV, asociada a oxígeno de red^(19, 20), que refleja la reducción y reoxidación del catalizador, en buena correlación a lo observado para cobre y, especialmente, para el cerio. Por otro lado, la banda a

aproximadamente 531 eV a la que contribuyen las especies carbonato, que muestra una evolución similar a la observada para esta banda en el espectro correspondiente al orbital 1s del carbono. Por otro lado, la presencia de agua (Figura 5.1) produce la aparición de una banda a 533-534 eV, atribuible a agua adsorbida ⁽²¹⁾, en los experimentos en los que hay H₂ presente.

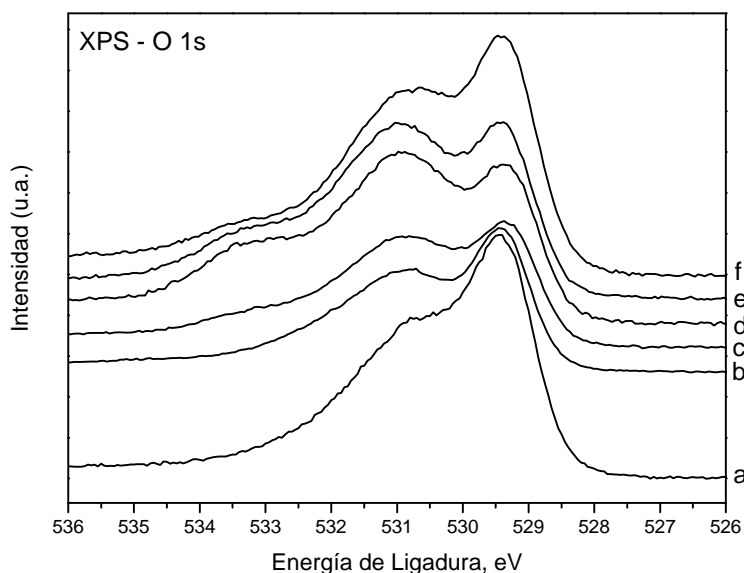


Figura 5.5.- Espectros XPS del orbital O 1s para el catalizador Cu6Ce4 en las condiciones detalladas en la Tabla 5.1.

1.2.- EXPERIMENTOS OPERANDO-XAS

Con el objetivo de completar la información sobre la naturaleza de las especies o sitios activos involucrados en cada una de las dos reacciones de oxidación competitivas, oxidación de CO y oxidación de H₂, se han realizado experimentos de absorción de rayos X (XANES y EXAFS) en condiciones de reacción CO-PROX, a la vez que se monitorizaban los gases de salida del reactor mediante espectrometría de masas, para los tres catalizadores estudiados. En la Figura 5.6 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros obtenidos en el borde K del cobre para el catalizador Cu6Ce4.

Al extraer la función de distribución radial de los espectros obtenidos podemos observar cómo en el catalizador inicial el cobre se encuentra totalmente oxidado, y presenta, tal y como se observa en la Figura 5.7, una geometría muy similar a la que se esperaría para CuO, con distancias de enlace Cu-O y Cu-Cu de 1,75 y 2,75 Å respectivamente ^(22, 23, 24). Estos resultados son consistentes con la presencia, tal y como se ha observado mediante XRD y TEM, de grandes partículas de óxido de cobre.

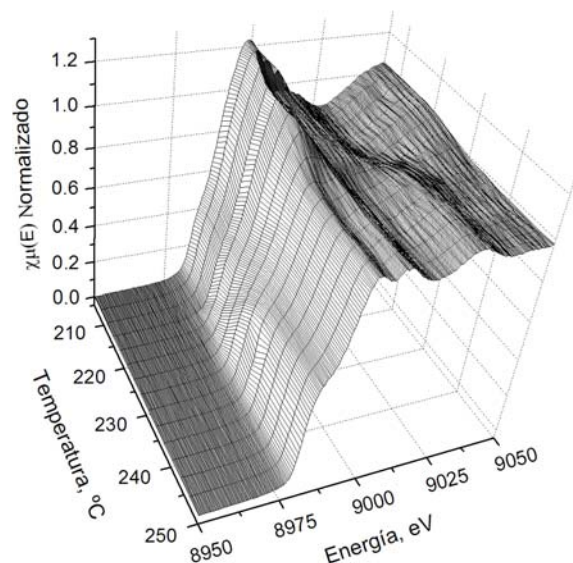


Figura 5.6.- Espectros de absorción de rayos X (región XANES) obtenidos durante los experimentos Operando-XAS para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo atmósfera CO-PROX. Nótese que se presenta únicamente el rango de temperaturas en la que se observan los cambios principales.

Entre 220 y 240 °C se puede observar la reducción del cobre para obtenerse finalmente cobre metálico de forma mayoritaria, con una distancia de enlace Cu-Cu de 2,60 Å^(22, 23). En este caso se observan mayores diferencias con la referencia de cobre metálico, evidenciada principalmente por una menor intensidad de las bandas correspondientes a las esferas de coordinación más exteriores.

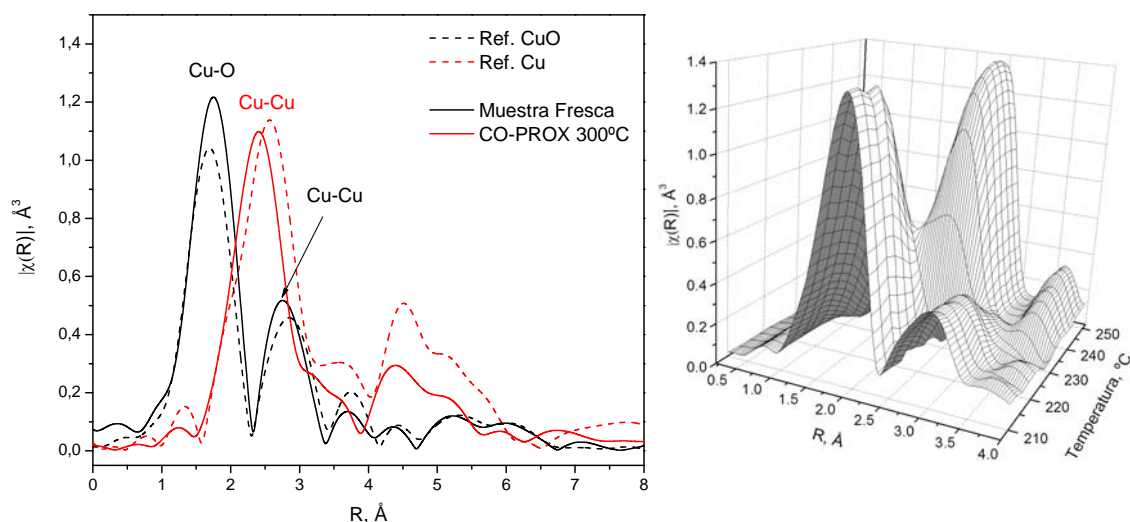


Figura 5.7.- Funciones de distribución radial para el catalizador inicial y bajo atmósfera CO-PROX a 300 °C (izquierda) y evolución de ésta en el transcurso de la reacción (derecha) para el catalizador Cu_6Ce_4 . Nótese que se presenta únicamente el rango de temperaturas en la que se observan los cambios principales.

Un análisis más detallado de estos resultados nos indica la existencia de tres especies de cobre: El catalizador fresco se compone en su totalidad de Cu^{2+} que se reduce, al aumentar la temperatura por encima de los 225 °C, a Cu^0 , observándose la presencia de un estado intermedio de Cu^+ .

Analizando de manera conjunta estos resultados y la evolución de los gases de salida del reactor en el transcurso de la reacción (Figura 5.8) podemos observar, en primer lugar, cómo la oxidación de CO comienza a producirse alrededor de los 125 °C, sin observarse, de acuerdo a los resultados de XANES, ningún cambio en el estado de oxidación del cobre. Cabe recordar que la presencia de Cu^+ , confirmada mediante XPS y DRIFTS tanto bajo mezcla CO-PROX como bajo CO, incluso a temperatura ambiente ^(2, 25), se circunscribe de forma muy probable únicamente a zonas superficiales con un alto grado de interacción con el óxido de cerio ^(3, 26, 27, 28) y, por tanto, deben suponer un muy pequeño porcentaje del cobre total presente en el catalizador.

A una temperatura de aproximadamente 220 °C comienza a aparecer un pequeño porcentaje de cobre parcialmente reducido, Cu^+ , para inmediatamente después dar paso a la reducción masiva del cobre a cobre metálico, aunque este proceso de reducción no alcanza a ser completo en las condiciones consideradas. Hasta este punto no se había observado en ningún momento ningún consumo de hidrógeno, y sólo a partir una temperatura de entre 220 y 230 °C, coincidiendo de forma aproximada con el inicio de la reducción del cobre observada mediante XAS, comienza a producirse la oxidación de hidrógeno.

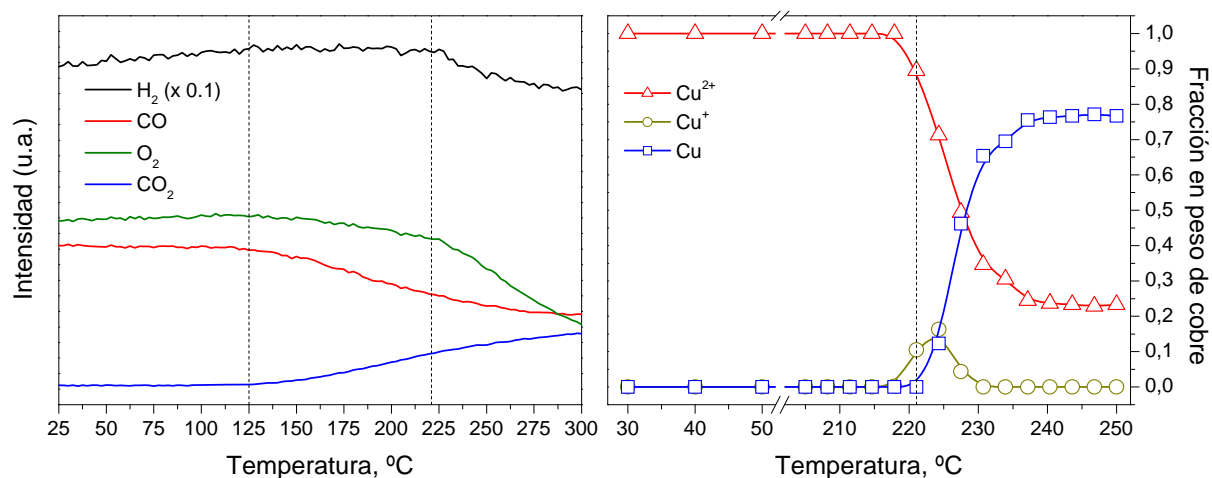


Figura 5.8.- Evolución de los gases a la salida del reactor (izquierda) y de las fases de cobre obtenidas mediante XANES (derecha) para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo atmósfera CO-PROX.

Estos resultados apuntan a que en este tipo de sistemas inversos, tal y como ya se reportó para sistemas clásicos de cobre soportado sobre cerio ^(29, 30, 31), los sitios más activos para la oxidación de CO se componen por especies de cobre parcialmente reducido situadas en las zonas interfaciales Cu-Ce, mientras que los sitios más activos para la oxidación de H_2 estarían más relacionados con las propias partículas de cobre, pues se generan una vez que se ha producido la reducción masiva de esta fase.

Todos los catalizadores estudiados muestran un patrón similar de reducción bajo la mezcla de reacción: inicio y progreso de la oxidación de CO sin cambios detectables en el estado de oxidación del cobre, y reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ (con aparición de un intermedio de Cu⁺) que coincide con el inicio de la oxidación de H₂. Las diferencias observadas entre los catalizadores estudiados se encuentran únicamente en la temperatura y velocidad a la que se produce el citado proceso de reducción (Figura 5.9).

En el caso del catalizador no dopado comienza a aparecer el proceso de reducción aproximadamente a los 220 °C, y la reducción se produce de forma rápida, apareciendo por tanto Cu⁺ en un rango de temperaturas de apenas 20 °C. Cuando el catalizador se dopa con Zn, la reducción comienza a mayor temperatura, aproximadamente a 240 °C, pero transcurre también de forma rápida. En el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4, sin embargo, la reducción comienza aproximadamente a la misma temperatura que en el catalizador no dopado (220 °C) pero se produce de forma mucho más lenta. Estos resultados nos indican que los catalizadores dopados aumentan la resistencia de la fase de cobre a reducirse bajo mezcla de reacción CO-PROX, como ya se observó anteriormente durante experimentos CO-TPR y H₂-TPR (Apartado 2.1 del presente capítulo).

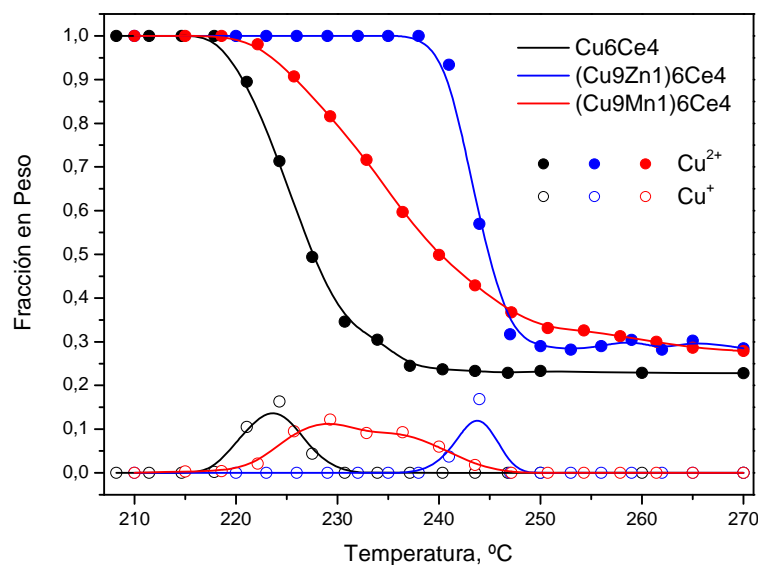


Figura 5.9.- Evolución de las fases Cu²⁺ y Cu⁺ bajo mezcla CO-PROX para los catalizadores indicados.

Finalmente, en el caso del catalizador dopado con Zn, se realizó también el seguimiento del borde K del Zn. No se observó ninguna variación en los espectros obtenidos en el transcurso del experimento.

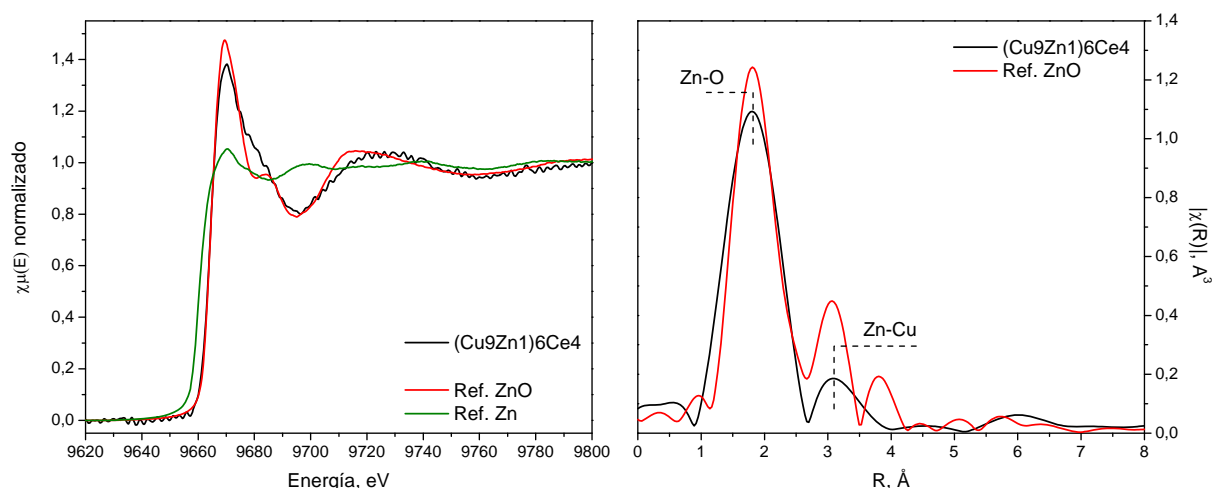


Figura 5.10.- Espectro de absorción de rayos X en el borde K del Zn (izquierda) y función de distribución radial (derecha) para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$.

Como se observa en la Figura 5.10, el zinc se encuentra como Zn^{2+} , de acuerdo también con el análisis XPS realizado anteriormente (Apartado 1.5 del presente capítulo). Sin embargo, se aprecian importantes diferencias con respecto a una referencia de ZnO ⁽²³⁾, más evidentes cuando se observa la función de distribución radial, obteniéndose una gráfica muy similar a la observada para el cobre, lo que sugiere que el zinc se encuentra incluido en la red de cobre, observándose unas distancias de enlace de 1,80 Å para Zn-O, y de 3,10 Å para Zn-Cu, algo mayores que las observadas en el borde del cobre para la distancia Cu-Cu en la fase óxido (Figura 5.7).

1.3.- ENSAYOS OPERANDO-DRIFTS

Con la finalidad de obtener información sobre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador y su posible contribución en el transcurso del proceso CO-PROX, se han llevado a cabo experimentos *Operando*-DRIFTS para los tres catalizadores estudiados. En estos ensayos se monitoriza la superficie del catalizador mediante espectroscopía infrarroja, a la vez que se realiza el seguimiento de los gases de salida del reactor mediante espectrometría de masas.

Se realizaron experimentos para la reacción CO-PROX tanto para una mezcla simple compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He), como en presencia de CO_2 (15%) o CO_2 y H_2O (15% y 10% respectivamente), analizando así las diferentes especies formadas sobre la superficie del catalizador en cada situación.

Las bandas de absorción observadas se pueden dividir en tres zonas espectrales características, tal y como se ilustra en la Figura 5.11, donde se muestran los resultados obtenidos para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo atmósfera de $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ (He).

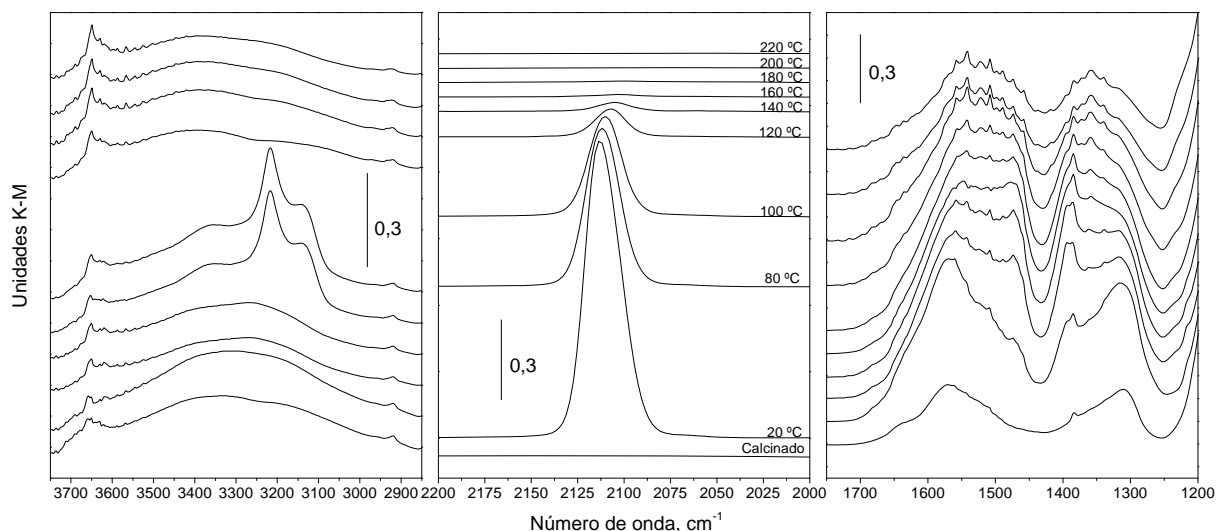


Figura 5.11.- Evolución de los espectros DRIFTS obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He). Se muestran separadas las regiones correspondientes a las vibraciones asociadas con las especies hidroxilo (izquierda), carbonilo (centro) y carbonatos (derecha). El espectro inferior corresponde en cualquier caso al obtenido, bajo atmósfera de helio, justo antes de introducir la mezcla reactiva; los siguientes fueron registrados bajo la mezcla CO-PROX a las temperaturas indicadas en el gráfico central.

De forma general, se observan bandas de similar naturaleza en los espectros obtenidos para todos los catalizadores, de forma que se analizarán, en primer lugar, los experimentos realizados sobre el catalizador no dopado, Cu6Ce4, bajo las diferentes atmósferas de reacción, para posteriormente resaltar las diferencias observadas entre los distintos catalizadores estudiados.

1.3.1.- Ensayos *Operando*-DRIFTS sobre el catalizador Cu6Ce4

1.3.1.1. Zona relacionada con especies hidroxilo

En la primera zona, que se extiende desde 3750 a 2850 cm⁻¹ (Figura 5.11 - Izquierda), aparecen principalmente las bandas de absorción relacionadas con especies hidroxilo. Se puede apreciar la aparición de bandas agudas a altos números de onda, relacionadas con especies hidroxilos aisladas, generalmente coordinadas a centros de Ce⁴⁺ (32, 33, 34, 35), así como una banda ancha situada entre 3000-3600 cm⁻¹ relacionada con la presencia de especies hidroxilo enlazadas mediante puentes de hidrógeno (32).

En el catalizador Cu6Ce4, sólo cuando no se encuentran presentes CO₂ ni H₂O en la mezcla reactiva, y en un pequeño intervalo de temperaturas (120-140 °C), se observa la presencia de dos bandas más agudas a 3215 y 3140 cm⁻¹ que podrían relacionarse con la formación de un hidróxido de cobre, asignándose estas bandas a la vibración simétrica y asimétrica de los enlaces O-H *bulk* (36, 37).

sometidos a interacciones por puente de hidrógeno relativamente fuertes en ese tipo de compuesto⁽³⁸⁾.

Finalmente, se detecta también la presencia de bandas débiles situadas a 2956 y 2920 cm^{-1} , presentes incluso en la muestra calcinada, asociadas a vibraciones del enlace C-H de especies formiato^(35, 39, 40) procedentes de alguna pequeña contaminación orgánica que haya podido resistir a la calcinación de la muestra a 500 °C.

En la Figura 5.12 se muestra un análisis pormenorizado de las bandas asociadas a especies hidroxilo aisladas observadas para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla CO-PROX en ausencia de CO_2 y H_2O .

Se aprecian bandas débiles a 3710 y 3690 cm^{-1} (no mostradas) relacionadas con especies hidroxilo monocoordinadas^(32, 34), así como bandas a 3588 y 3567 cm^{-1} asociadas a especies hidroxilo tricoordinadas^(32, 33, 34, 35), pudiéndose apreciar además una banda débil a 3620 cm^{-1} que puede asociarse con la vibración del enlace O-H de especies hidrógeno-carbonato⁽²⁸⁾; sin embargo, esta región está dominada por bandas situadas a entre 3660 y 3630 cm^{-1} relacionadas con especies hidroxilo bicoordinadas sobre centros de adsorción Ce^{4+} con diferentes grados de saturación, apareciendo estas bandas a mayores números de onda para el caso de centros Ce^{4+} saturados, y a menores números de onda para centros con un mayor grado de instauración, es decir, con vacantes de oxígeno próximas^(32, 33, 34, 35).

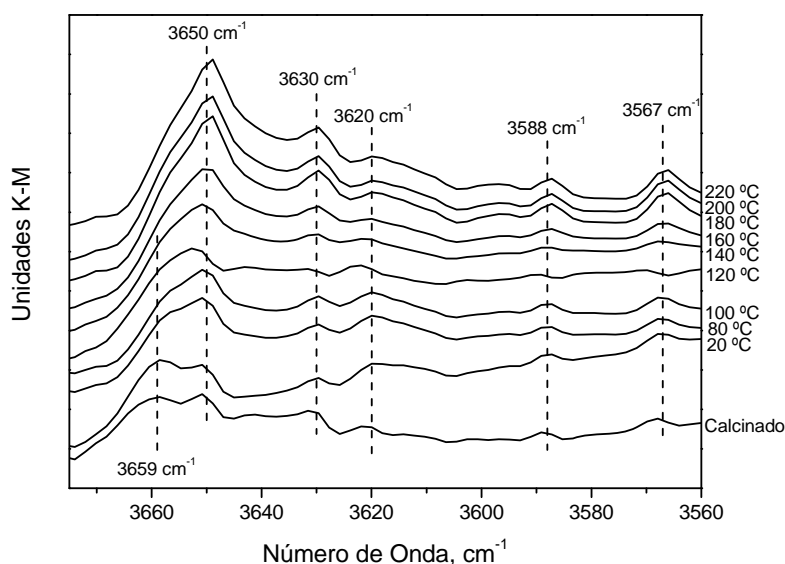


Figura 5.12.- Evolución de los espectros DRIFTS en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies hidroxilo aisladas ($3675\text{-}3560\text{ cm}^{-1}$) obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He).

El aumento de la intensidad de estas bandas conforme transcurre la reacción debe estar relacionado con la interacción del óxido de cerio con el hidrógeno (y/o con agua resultante de su oxidación) para formar las correspondientes especies hidroxilo. La mayor intensidad relativa de las bandas a menor número de onda, relacionadas con especies hidroxilo adsorbidas sobre centros insaturados de Ce^{4+} , conforme aumenta la temperatura de reacción, nos indicaría que bajo mezcla CO-PROX se produce una reducción parcial de la fase de cerio, provocando un incremento en la concentración de vacantes de oxígeno en ésta.

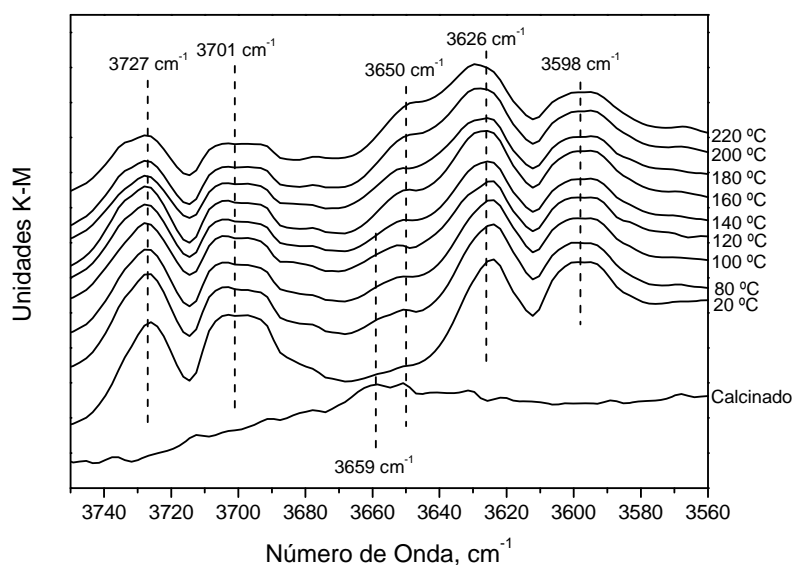


Figura 5.13.- Evolución de los espectros DRIFTS en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies hidroxilo aisladas ($3750\text{-}3560\text{ cm}^{-1}$) obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO, 1,25% O_2 y 15% CO_2 (balance de He).

Cuando en la mezcla reactiva se introduce CO_2 , en presencia o ausencia de agua, el análisis de esta región se dificulta de forma notable por la aparición de bandas intensas a 3727, 3701, 3626 y 3598 cm^{-1} correspondientes al $\text{CO}_{2(g)}$ ⁽⁴¹⁾ tal y como se muestra en la Figura 5.13. Aún así, pueden apreciarse también las bandas asignadas a hidroxilos bicoordinados, que presentan una evolución similar a la observada en ausencia de CO_2 en la mezcla de reacción.

1.3.1.2. Zona relacionada con especies carbonilo

La segunda zona espectral (Figura 5.11 - Centro), situada entre $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, se caracteriza por la presencia de una banda intensa situada alrededor de los 2110 cm^{-1} asociada a especies carbonilo adsorbidas sobre centros de cobre⁽⁴²⁾.

Un análisis más detallado de dicha banda nos muestra que, en general, ésta no puede ajustarse de forma completa mediante un único pico, distinguiéndose tres contribuciones diferentes a lo largo del intervalo de temperaturas analizado, como se ilustra en la Figura 5.14.

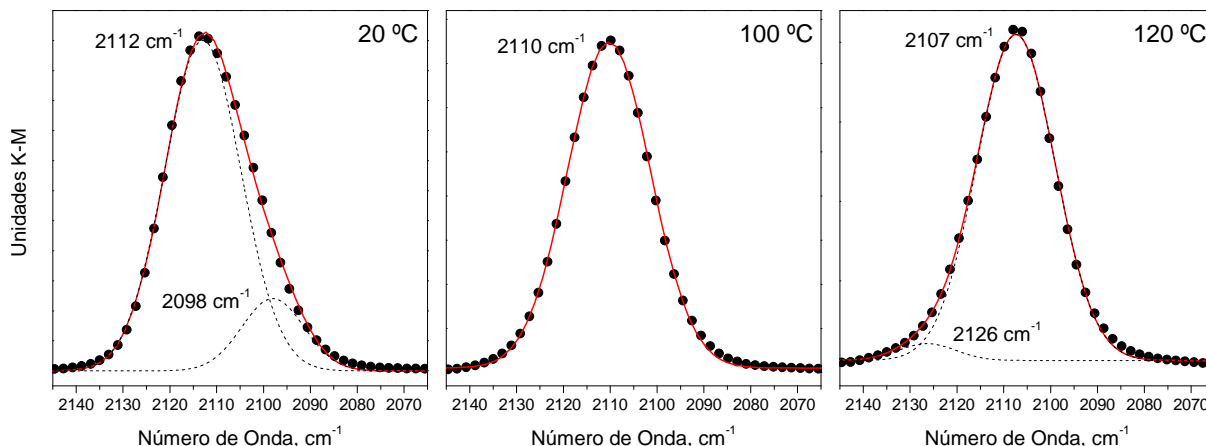


Figura 5.14.- Ajuste de la banda de carbonilo de cobre observada en el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He) a las temperaturas indicadas.

En todos los casos, la contribución principal corresponde a una banda situada alrededor de 2110 cm^{-1} ; a bajas temperaturas se distingue un pico a menores números de onda, aproximadamente 2100 cm^{-1} , que desaparece antes de alcanzar los 100 °C , mientras que a temperaturas superiores es necesario introducir una banda a mayores frecuencias, aproximadamente 2125 cm^{-1} , para ajustar satisfactoriamente esta zona. La evolución con la temperatura de las tres contribuciones señaladas se muestra en la Figura 5.15.

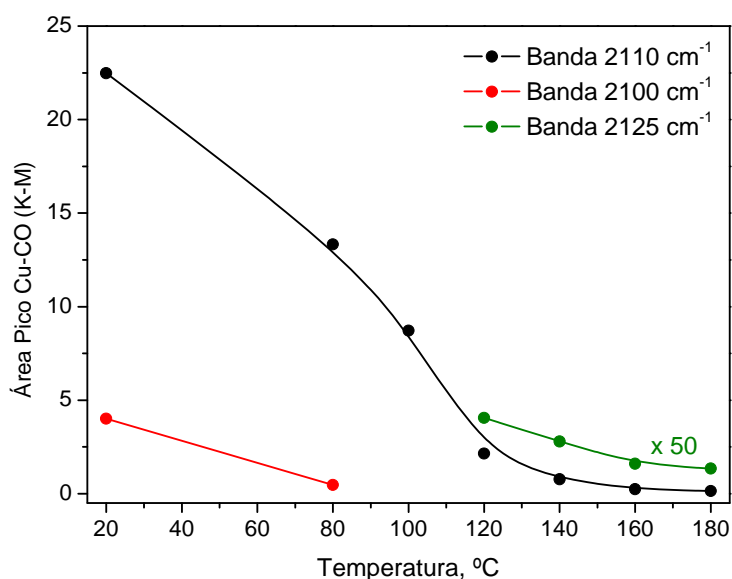


Figura 5.15.- Evolución con la temperatura del área de las diferentes bandas observadas en la zona relacionada con especies carbonilo a lo largo del experimento Operando-DRIFTS en el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He).

La frecuencia a la que aparecen las bandas en esta región suele utilizarse para identificar el estado de oxidación y la naturaleza estructural del centro de adsorción de cobre ^(18, 42). Generalmente, las bandas de carbonilos que aparecen a números de onda inferiores a 2115 cm⁻¹ se atribuyen a CO adsorbido sobre partículas de cobre metálico, relacionándose las variaciones en el número de onda con cambios en la naturaleza de las caras del Cu⁰ expuesto ⁽⁴²⁾. No obstante, para el caso de sistemas catalíticos en los que se produce una fuerte interacción metal-soporte, se pueden producir desplazamientos en las frecuencias a las que aparecen las bandas de absorción, en comparación con la que se esperaría para metales u óxidos metálicos no soportados ^(43, 44).

La estabilidad térmica de estas bandas de carbonilo es también un parámetro que debe tenerse en cuenta para identificar el estado de oxidación de los centros de adsorción de estas especies, ya que la fuerza relativa de los enlaces entre CO y cobre es apreciablemente mayor cuando el centro de adsorción es cobre parcialmente reducido (Cu⁺) que cuando éste se encuentra totalmente oxidado o reducido ⁽¹⁸⁾.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en base a la baja frecuencia a la que aparecen, las bandas observadas a 2100 y 2110 cm⁻¹ podrían asignarse a CO adsorbido sobre sitios de cobre metálico. Sin embargo, la elevada estabilidad térmica de la banda principal, situada a 2110 cm⁻¹, que presenta una intensidad considerable incluso a temperaturas superiores a 100 °C, nos indicaría que ésta debe asignarse a especies carbonilo adsorbidas sobre sitios de cobre con un estado de oxidación +1, tal y como ya se había indicado de forma similar en catalizadores clásicos de cobre soportado sobre ceria preparados por impregnación o coprecipitación ^(4, 29, 45, 46).

Así, los centros de adsorción que dan lugar a esta banda, que como hemos visto es la contribución mayoritaria a lo largo de todo el experimento *Operando-DRIFTS*, se identificarían con especies de cobre parcialmente reducido. Dichas especies Cu⁺ deben estar situadas en posiciones interfaciales, donde existen fuertes interacciones entre las fases de cobre y cerio, lo que justificaría el desplazamiento en la posición a la que aparece la vibración de dicho carbonilo en el espectro infrarrojo en relación a la esperada para carbonilos adsorbidos sobre Cu₂O ^(42, 47).

La banda situada a menores frecuencias, debido a su menor estabilidad térmica, en principio puede asignarse a especies carbonilo adsorbidas sobre centros de cobre metálico. Esta asignación, sin embargo, no puede ser concluyente, teniendo en cuenta resultados de experimentos recientes en los que se sometió a un catalizador inverso (Cu₇Ce₃) a calentamiento en atmósfera de helio tras haber adsorbido CO a temperatura ambiente; como puede verse en la Figura 5.16, se aprecian bandas situadas en posiciones muy similares a las aquí consideradas y, aunque la estabilidad de la banda que aparece aproximadamente a 2100 cm⁻¹ es sensiblemente inferior a la exhibida por la

banda principal, situada a mayores frecuencias, ésta permanece a temperaturas de hasta 80 °C, lo que nos indicaría un comportamiento más propio de especies $\text{Cu}^+\text{-CO}$ ya que cabría esperar que, bajo condiciones similares, carbonilos adsorbidos sobre Cu^0 desaparecieran rápidamente incluso a 30 °C⁽¹⁸⁾. Las diferencias en la estabilidad y posición de las dos bandas analizadas podrían explicarse, en tal caso, por un diferente entorno químico de los sitios de adsorción correspondientes.

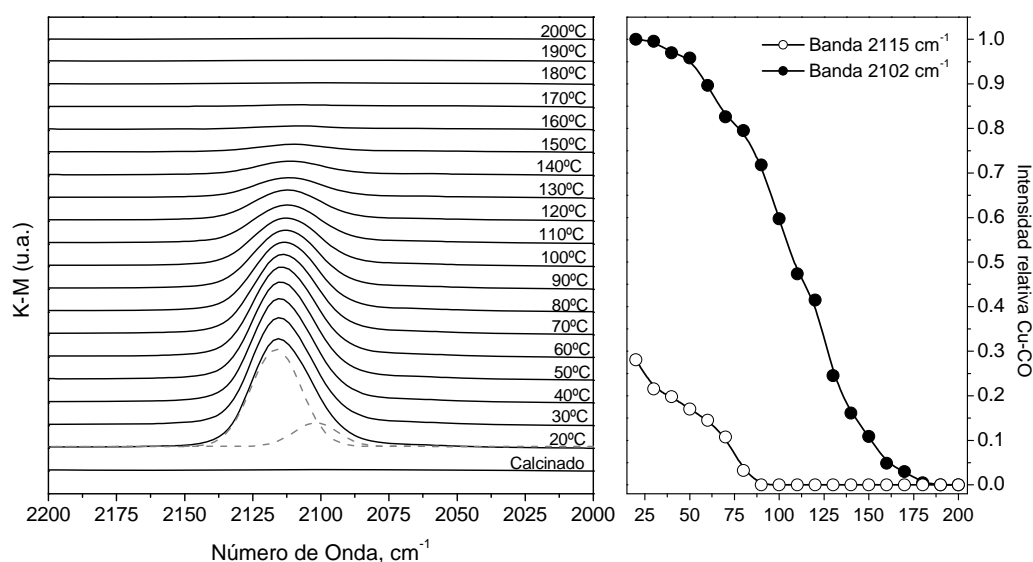


Figura 5.16.- Experimento de desorción a temperatura programada bajo He tras adsorción de CO a temperatura ambiente en el catalizador Cu_7Ce_3 . Espectros DRIFTS obtenidos en la región donde aparecen las bandas asignadas a especies carbonilo, junto con la deconvolución de la banda a 20 °C (izquierda) y evolución de la intensidad relativa de las bandas observadas (derecha).

Finalmente, la banda que aparece a mayores frecuencias se podría relacionar con una transición electrónica en especies Ce^{3+} ⁽⁴⁸⁾. Sin embargo, el hecho de que no se aprecie dicha banda para temperaturas por encima de 200 °C, cuando se esperaría que el grado de reducción del catalizador fuera más elevado nos hace descartar dicha asignación. Asumiendo, por tanto, que dicha banda se debe a especies carbonilo, podemos relacionarla, en base a su posición y a las elevadas temperaturas a las que se aprecia, a CO adsorbido sobre centros de cobre parcialmente reducidos (Cu^+) con un menor grado de interacción con la fase de cerio^(42, 47), que aparecerían cuando el proceso de reducción de la fase de cobre se extiende a zonas más alejadas de la interfase.

Cuando se emplea una mezcla de reacción en la que se introduce CO_2 se pueden observar los mismos rasgos en la zona de los carbonilos que los ya analizados para una mezcla CO-PROX en ausencia de CO_2 ; es decir, se observa una banda principal que aparece desde un primer contacto de la mezcla de reacción con el catalizador y permanece hasta una temperatura de 200 °C, situada aproximadamente a 2110 cm^{-1} , que se asocia a carbonilos adsorbidos sobre especies de cobre parcialmente reducidas y situadas en posiciones interfaciales, junto a contribuciones menores de

bandas a más baja frecuencia, que aparecen sólo a baja temperatura, asociadas a CO adsorbido sobre Cu⁰, o Cu⁺ con un entorno químico diferente al que da lugar a la banda principal, y, finalmente, bandas a mayores números de onda, que aparecen a alta temperatura, relacionadas con especies carbonilo adsorbidas sobre cobre parcialmente reducido en posiciones más alejadas de la interfase cobre-cerio.

Al emplear una mezcla reactiva en la que, además de CO₂, se introduce H₂O, se produce una fuerte inhibición en la formación de estas especies carbonilo, especialmente a bajas temperaturas, aunque se puede apreciar una evolución de éstas en el transcurso del experimento *Operando-DRIFTS*, siendo, en todo caso, bandas muy débiles que aparecen en torno a 2110 cm⁻¹ y que, por su baja intensidad, no pueden ser analizadas en profundidad de forma precisa.

La intensidad de la banda asociada con especies carbonilo adsorbidas sobre cobre interfacial parcialmente reducido ha sido relacionada, para sistemas clásicos Cu/CeO₂, con la actividad en la oxidación de CO para este tipo de catalizadores ^(29, 30, 31). En la Figura 5.17 se ha representado la evolución de la intensidad y frecuencia de dicha banda en el transcurso de los ensayos *Operando-DRIFTS* para el catalizador Cu₆Ce₄ bajo mezcla de reacción CO-PROX en ausencia y presencia de CO₂, así como la intensidad global de los carbonilos cuando, además, se introduce H₂O en la mezcla.

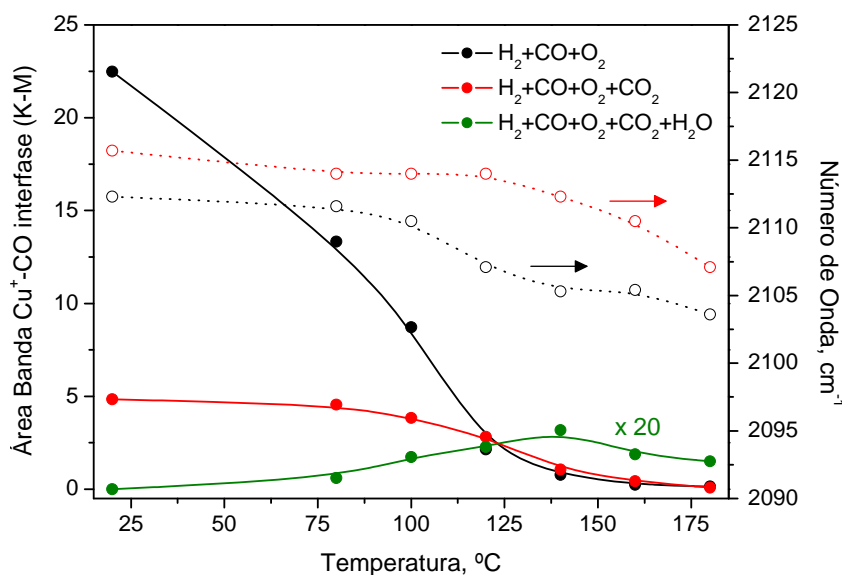


Figura 5.17.- Evolución de la intensidad (símbolos llenos) y frecuencia (símbolos vacíos) de la banda asignada a especies Cu⁺-CO interfaciales en el transcurso de los ensayos *Operando-DRIFTS* para el catalizador Cu₆Ce₄ bajo las diferentes atmósferas de reacción empleadas.

Se puede observar cómo la banda asociada a especies Cu⁺-CO interfaciales detectada a 20 °C es muy intensa cuando se emplea una mezcla reactiva compuesta únicamente por H₂, CO y O₂, siendo

ésta mucho más débil cuando se incluye CO_2 , y prácticamente inexistente cuando, además, se introduce H_2O .

En ausencia de agua, esta banda disminuye su intensidad al aumentar la temperatura, aunque de forma mucho menos acusada en presencia de CO_2 en la mezcla reactiva, de modo que, para temperaturas superiores a 120 °C, ésta es incluso algo superior en presencia que en ausencia de CO_2 . Cuando se utiliza una mezcla CO-PROX en la que están presentes tanto CO_2 como H_2O , se puede apreciar un incremento en la intensidad de los carbonilos detectados mediante DRIFTS al aumentar la temperatura hasta los 140 °C, descendiendo por encima de ese valor.

Respecto a la posición de esta banda asignada a especies Cu^+ -CO interfaciales, se puede ver cómo, en presencia de CO_2 , ésta aparece a mayores frecuencias a lo largo de todo el intervalo de temperaturas analizado, lo que podría deberse a un mayor grado de saturación de los centros de adsorción de cobre o, dicho de otra forma, a un menor grado de reducción del entorno de éstos en comparación con el producido en ausencia de CO_2 en la mezcla de reacción, en base a resultados similares obtenidos para los carbonilos de Ce^{4+} adsorbidos sobre centros con diferentes grados de saturación ⁽³⁹⁾; de manera similar, en el caso de muestras de óxido de cobre soportado, se ha propuesto que la frecuencia del carbonilo de Cu^+ aumenta al aumentar el grado de oxidación del cobre alrededor del centro de adsorción ^(18, 43, 49). Otra alternativa sería que la generación de determinados carbonatos interfaciales en presencia de CO_2 limite la interacción del cobre con el soporte y el desplazamiento al rojo asociado con dicha interacción.

En cualquier caso, conforme aumenta la temperatura, esta banda se va desplazando hacia menores frecuencias, hecho que se relaciona con el mayor nivel de reducción del sistema. Este desplazamiento es bastante suave a bajas temperaturas, llegando un punto en el que éste es más acusado; la temperatura a la que se produce esta inflexión (mayor en presencia de CO_2 , 140 °C respecto a 120 °C) coincide de forma aproximada con la aparición de la banda de carbonilo a mayores frecuencias asociada con centros de adsorción Cu^+ alejados de la interfase cobre-cerio y, por tanto, parece que la extensión del proceso de reducción del cobre hacia sitios no interfaciales se vería dificultada en presencia de CO_2 .

Se puede relacionar la evolución de esta banda asociada a especies Cu^+ -CO interfaciales con el consumo de CO, asociado a su oxidación, obtenido al analizar la actividad catalítica durante los experimentos *Operando*-DRIFTS, que se muestra en la Figura 5.18.

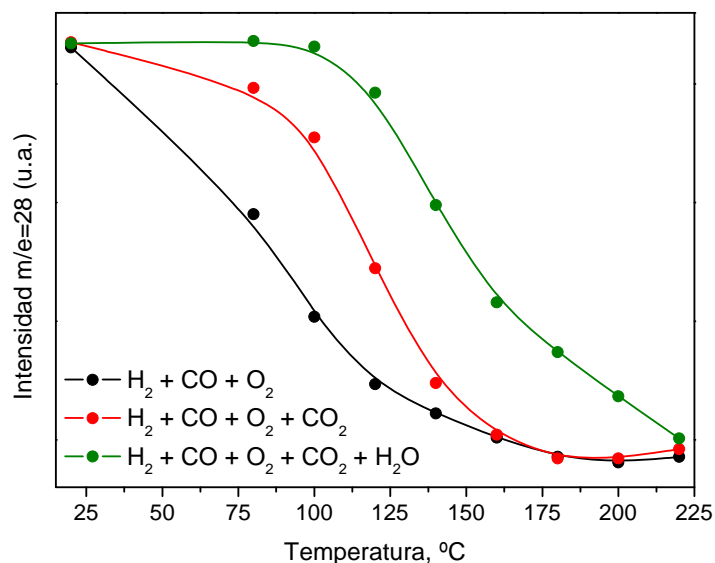


Figura 5.18.- Consumo de CO en el transcurso de los experimentos operando-DRIFTS para las diferentes mezclas de reacción empleadas para el catalizador Cu_6Ce_4 .

Se puede ver cómo a temperaturas bajas el consumo de CO es mayor cuando no se encuentran presentes ni CO_2 ni H_2O en la mezcla de reacción. En el caso de la presencia de CO_2 , para temperaturas superiores a 120°C se obtienen valores de consumo de CO similares a los obtenidos en ausencia de esta molécula, en buena correlación con lo observado en la intensidad de la banda asociada a especies Cu^+-CO . Cuando también se introduce agua, no es sino a partir de los $120\text{-}140^\circ\text{C}$ (en correlación con el máximo observado en la banda de carbonilos) cuando comienza a producirse la oxidación de CO.

Estos resultados nos indicarían la importancia de la adsorción de las moléculas de CO en los centros de cobre situados en la interfase con el cerio en el proceso CO-PROX, señalando, además, el efecto negativo de la presencia de CO_2 y agua, probablemente al bloquear estos centros de adsorción o su generación mediante reducción bajo la mezcla reactiva. Esto ocurre, especialmente a bajas temperaturas y, de forma mucho más acusada, en el caso del agua.

Por otro lado, la presencia de CO_2 o H_2O también afecta de forma significativa a la oxidación de H_2 , como puede observarse en Figura 5.19. Así, el inicio de la actividad de oxidación de hidrógeno, que comienza a producirse a partir de los $120\text{-}140^\circ\text{C}$ en ausencia de CO_2 y H_2O , se retrasa hasta los $140\text{-}160^\circ\text{C}$ en presencia de estas moléculas; además, la extensión de este proceso se reduce drásticamente en el rango de temperaturas estudiado.

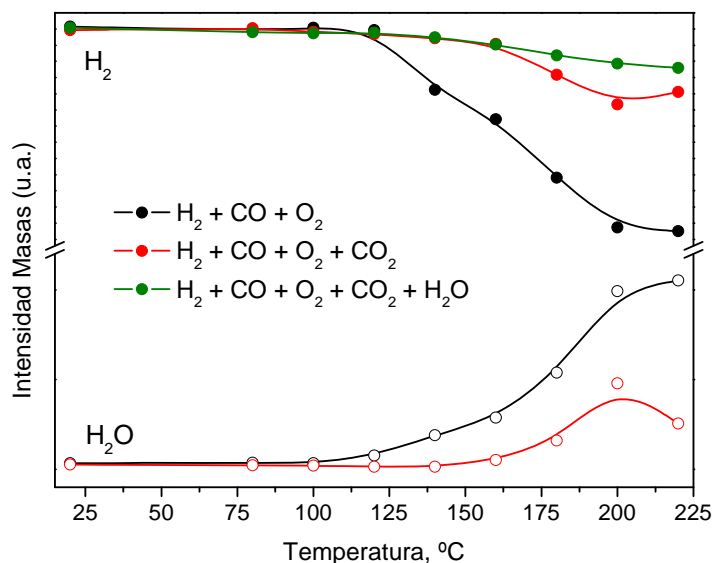


Figura 5.19.- Consumo de H₂ en el transcurso de los experimentos operando-DRIFTS para las diferentes mezclas de reacción empleadas para el catalizador Cu6Ce4.

Estos resultados serían consistentes con la aparentemente mayor dificultad del cobre en el catalizador para reducirse bajo mezcla CO-PROX en presencia de CO₂ y H₂O apuntada en base a la posición de la banda asociada a especies Cu⁺-CO interfaciales, en buena correlación también con las diferencias observadas en cuanto a la aparición de la banda asignada a especies carbonilo en posiciones más alejadas de la interfase, teniendo en cuenta que los sitios más activos para la oxidación de H₂ podrían estar relacionados con especies de cobre no necesariamente en íntimo contacto con la fase de ceria⁽⁵⁰⁾, y que la reducción en este tipo de sistemas parece suceder de forma secuencial, reduciéndose primero la interfase para luego extenderse a zonas más alejadas de la misma⁽²⁷⁾.

1.3.1.3. Zona relacionada con especies carbonato

Finalmente, la tercera zona espectral (Figura 5.11- Derecha) se sitúa entre 1700 y 1200 cm⁻¹ y es característica de la presencia de especies carbonato. En esta región se pueden apreciar una gran cantidad de bandas de adsorción, presentes incluso bajo atmósfera inerte tras el proceso de calcinación en aire a 500 °C, lo que muestra la dificultad para la completa eliminación de estos compuestos debido principalmente al elevado carácter básico de la ceria, que tiende a retener fuertemente los carbonatos⁽¹³⁾. En la Figura 5.20 se muestra la evolución de las bandas observadas para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla de reacción CO-PROX en ausencia de CO₂ y H₂O.

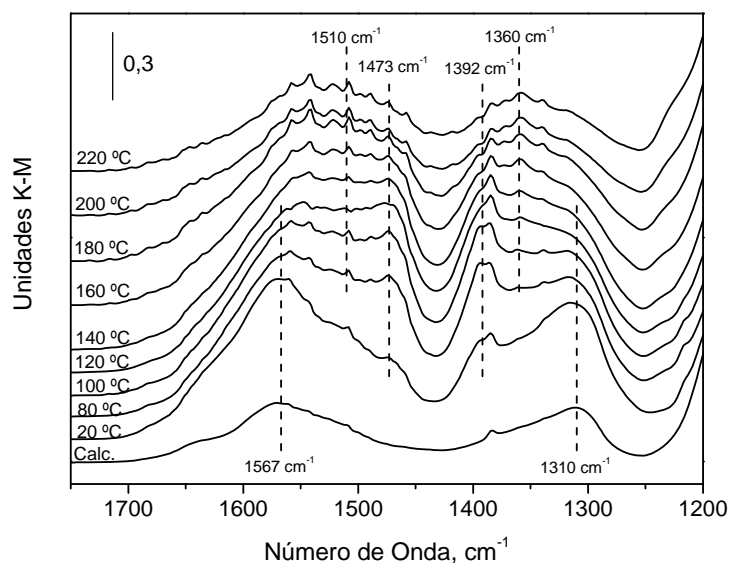


Figura 5.20.- Evolución de los espectros DRIFTS en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies carbonato ($1750\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) obtenidos para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He).

A pesar de que las bandas que aparecen en esta región espectral están poco definidas, lo que impide su completa identificación, puede observarse cómo el espectro del catalizador calcinado está dominado por bandas a 1567 y 1310 cm^{-1} , asignadas típicamente a carbonatos bidentados^(28, 35, 39) (aunque recientes estudios basados en cálculos DFT han propuesto la asignación de estas bandas a carbonatos tridentados⁽⁵¹⁾). Se puede observar también una banda a 1392 cm^{-1} que podemos relacionar con especies hidrogeno-carbonato (se esperaría también para estas especies una banda en torno a 1590 cm^{-1} que probablemente se vea solapada por la banda intensa a 1567 cm^{-1} asignada a especies carbonato bidentadas)⁽²⁸⁾, la presencia de las mismas habiéndose ya apuntado en relación con la banda observada a 3620 cm^{-1} . Se observa también una banda a 1510 cm^{-1} , asociada con especies formiato⁽²⁸⁾ presentes incluso en la muestra calcinada, en buena correlación con las bandas observadas a 2956 y 2920 cm^{-1} (Figura 5.11).

Tras un primer contacto de la mezcla de reacción con el catalizador a temperatura ambiente se produce la formación de una gran cantidad de carbonatos, aumentando la intensidad de los previamente existentes y apareciendo bandas a 1473 y 1360 cm^{-1} , asignadas a carbonatos monodentados (o polidentados, según propuestas más recientes)^(28, 35). Conforme se aumenta la temperatura hasta los 140 °C se produce un incremento en la intensidad de las bandas asociadas a carbonatos mono o polidentados y a hidrógeno carbonato, permaneciendo las bandas asignadas a carbonatos bidentados con muy pocas variaciones.

Para temperaturas superiores a los 140 °C , coincidiendo con el inicio de la oxidación de hidrógeno y la consiguiente formación de agua (Figura 5.19) comienza a disminuir la intensidad de

los carbonatos observados, lo que sugiere una promoción de la descomposición de estas especies carbonato en presencia de agua, como ha sido reportado para diversos sistemas basados en ceria ^(2, 40, 52).

Cuando se introduce CO_2 en la mezcla de reacción, se observa, como era de esperar, una mayor intensidad de especies carbonato a lo largo del experimento. Las bandas observadas en presencia de CO_2 , como se muestra en la Figura 5.21, son muy similares a las observadas en ausencia de éste, siendo las principales diferencias la aparición de bandas a 1600 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} tras un primer contacto a temperatura ambiente de la mezcla de reacción con la muestra; estas bandas podrían relacionarse con especies hidrógeno-carbonato formadas en sitios con un entorno químico algo distinto a aquellos que dan lugar a la banda a 1392 cm^{-1} , que podrían estar relacionados con cobre o sitios interfaciales cobre-cerio ⁽⁵³⁾.

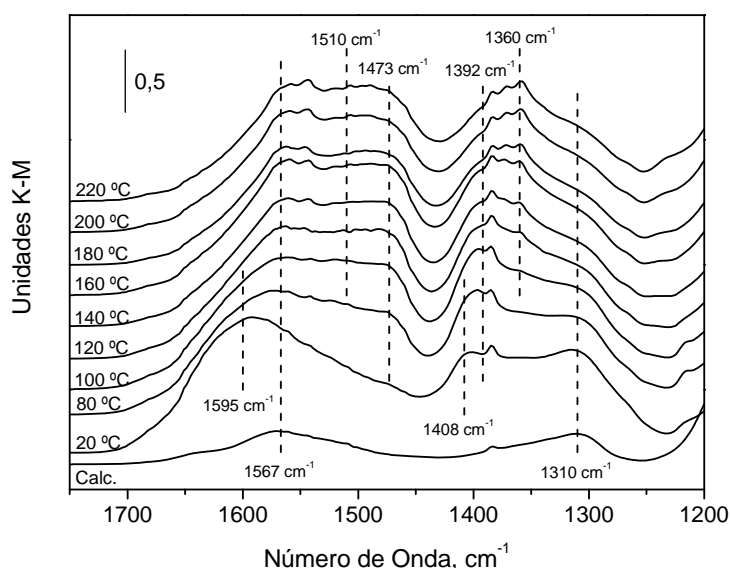


Figura 5.21.- Evolución de los espectros DRIFTS en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies carbonato ($1750\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$) obtenidos para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO , 1,25% O_2 y 15% CO_2 (balance de He).

La evolución de las especies carbonato en el transcurso de la reacción es similar a la observada en ausencia de CO_2 , aumentando a temperaturas relativamente bajas las bandas asignadas a carbonatos mono o polidentados, mientras que las bandas relacionadas con carbonatos bidentados no sufren variaciones significativas. Las bandas que aparecen exclusivamente en presencia de CO_2 asociadas a especies hidrógeno-carbonato, sin embargo, disminuyen su intensidad hasta los 120 °C , desapareciendo de forma casi completa a partir de dicha temperatura.

La evolución de estas bandas puede relacionarse con la menor intensidad de la banda de carbonilos para temperaturas inferiores a 120 °C , y con la menor actividad mostrada en la oxidación

de CO en presencia de CO₂, lo que sugiere que estas especies hidrógeno-carbonato podrían estar formándose, principalmente, en zonas interfaciales cobre-cerio, siendo, por tanto las mayores responsables del bloqueo (directo o indirecto; en este caso, como consecuencia de una disminución de la actividad redox que permite la generación de sitios activos) de los sitios activos para la oxidación de CO.

Los resultados obtenidos al introducir agua junto con CO₂ en la mezcla CO-PROX se muestran en la Figura 5.22. Podemos observar en primer lugar cómo las bandas de especies tipo carbonato presentan una intensidad similar o ligeramente superior a lo observado en ausencia de agua y, en segundo lugar, cómo la zona espectral característica de las especies carbonato queda dominada por una banda muy intensa a 1625 cm⁻¹, que aparece principalmente a temperaturas por debajo de los 100 °C y por encima de los 160 °C. La intensidad de esta banda se correlaciona con la observada en la banda ancha entre 3600 y 3000 cm⁻¹ característica de especies hidroxilo asociadas mediante puentes de hidrógeno, cuya intensidad también es mucho mayor por debajo de los 100 °C (debido probablemente a fenómenos de condensación en la superficie del catalizador) y por encima de los 160 °C (momento en el que comienza a producirse la oxidación de H₂, tal y como se observa en la Figura 5.19). Estas bandas se asocian a la presencia de agua débilmente adsorbida sobre la superficie del catalizador, que da lugar a una banda intensa y ancha en torno a 3300 cm⁻¹, junto con otras más débiles a ca. 3700 cm⁻¹ (difícil de distinguir de la anterior como consecuencia de su anchura) y 1625 cm⁻¹, atribuibles las dos primeras a modos de tensión (*stretching*) O-H y la última al modo de flexión (*bending*) H-O-H^(33, 54).

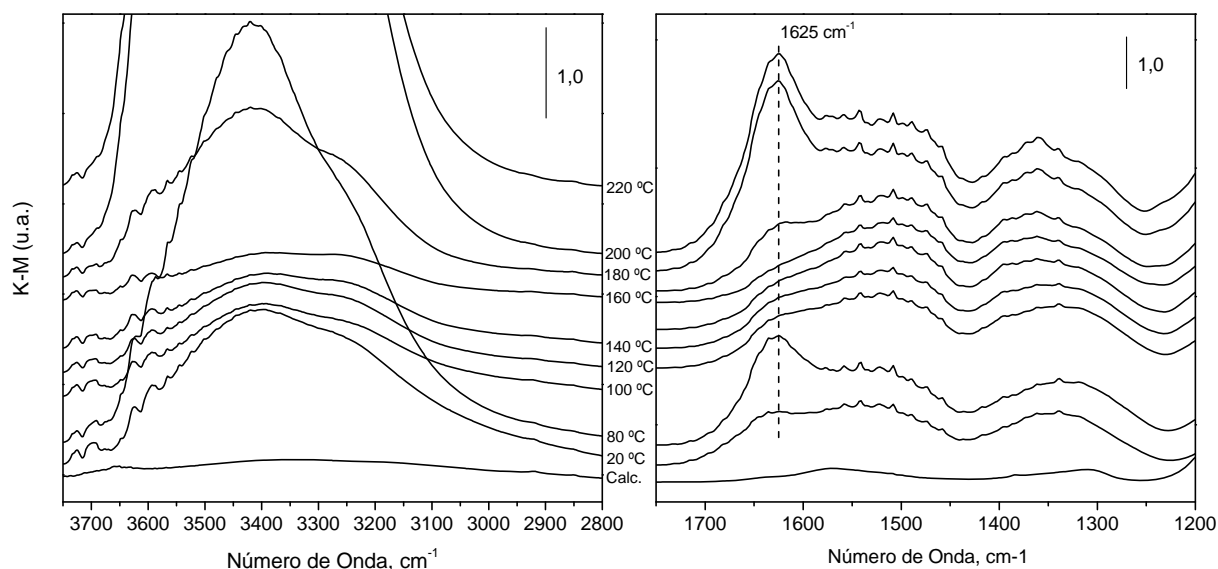


Figura 5.22.- Evolución de los espectros DRIFTS en la zona relacionada con especies hidroxilo (3750-2800 cm⁻¹) y carbonato (1750-1200 cm⁻¹) obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H₂, 1% CO, 1,25% O₂, 15% CO₂ y 10% H₂O (balance de He).

1.3.2.- Efecto del dopaje de la fase de cobre

Los resultados obtenidos para los catalizadores dopados con Zn o Mn son bastante similares, en términos de bandas observadas, a los ya analizados para el catalizador Cu₆Ce₄.

En la región del espectro asociada con las especies hidroxilo cabe destacar que para los catalizadores (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ y (Cu₉Mn₁)₆Ce₄ no se observan en ningún momento bandas asociadas a vibraciones de hidroxilos de *bulk* (en el componente cobre), que sí se observaban para el catalizador no dopado en un pequeño rango de temperaturas cuando no se introducía CO₂ ni H₂O en la mezcla de reacción (Figura 5.11); además de este hecho, que no parece en principio tener especial relevancia en la actividad catalítica, la evolución de las especies hidroxilo observada en los catalizadores dopados es prácticamente idéntica a la analizada para el catalizador Cu₆Ce₄, estando dominada la región de más altas frecuencias, en todos los casos, por especies hidroxilo bicoordinadas adsorbidas sobre centros de cerio

En cuanto a la zona intermedia del espectro infrarrojo, como se puede apreciar en la Figura 5.23, las diferentes contribuciones detalladas anteriormente para el catalizador Cu₆Ce₄ aparecen también para los catalizadores dopados con Zn o Mn, siguiendo en ambos casos una evolución similar, a lo largo de todo el experimento *Operando-DRIFTS*, a la analizada para el catalizador no dopado.

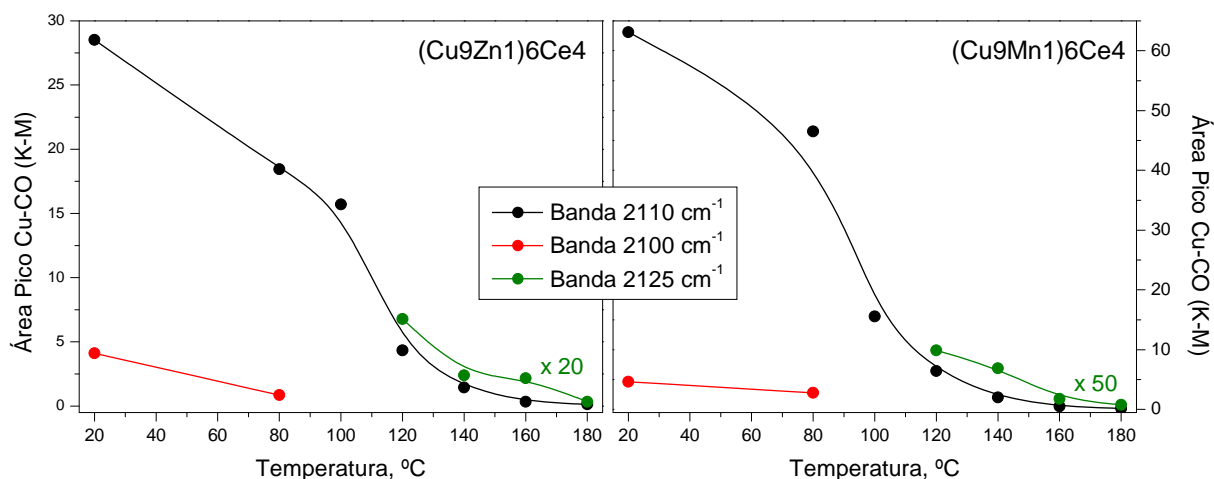


Figura 5.23.- Evolución con la temperatura del área de las diferentes bandas observadas en la zona asociada con vibraciones características de especies carbonilo a lo largo del experimento *Operando-DRIFTS* en los catalizadores (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ (izquierda) y (Cu₉Mn₁)₆Ce₄ (derecha) bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He).

La principal diferencia que puede observarse entre los distintos catalizadores se refiere a la intensidad y frecuencia de la banda principal asociada a especies Cu⁺-CO interfaciales (Figura 5.24) que, como ya se ha comentado, es un parámetro que se se ha relacionado, para catalizadores clásicos de cobre soportado sobre ceria (i.e. configuración directa), con la actividad para la oxidación de CO

de los mismos ^(29, 30, 31), también habiéndose encontrado una correlación, al menos cualitativa, de estos dos parámetros en el desarrollo de la formulación de estos catalizadores inversos (véase Apartado 2.2.2 - Capítulo III y Ref. 25).

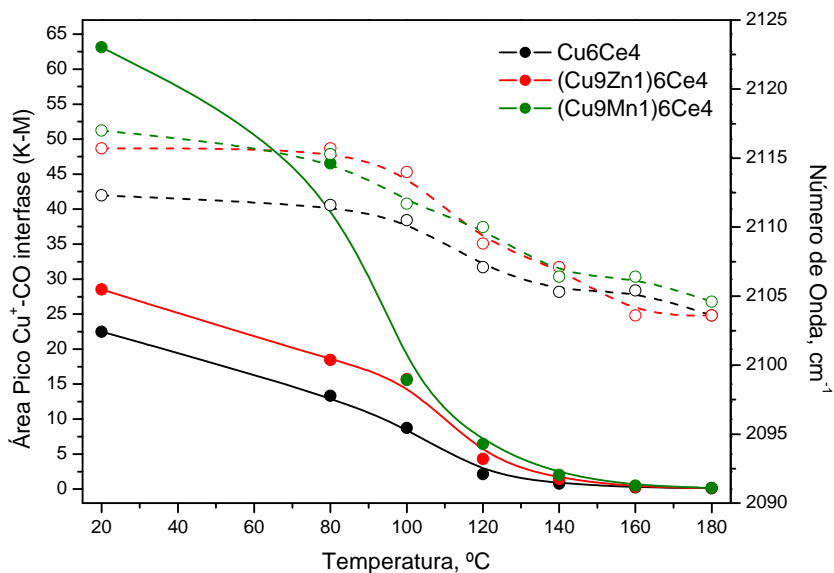


Figura 5.24.- Evolución de la intensidad y posición de la banda asignada a especies $\text{Cu}^+\text{-CO}$ en el transcurso de los ensayos Operando-DRIFTS para los diferentes catalizadores estudiados bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He).

En los catalizadores dopados, esta banda aparece a un mayor número de onda, lo que podría indicarnos, siguiendo argumentos anteriormente descritos, cierto menor grado de reducción de los centros de cobre en los que se adsorbe el CO ^(39, 18, 43, 49); por otro lado, la intensidad de esta banda es mayor para los catalizadores dopados, especialmente para el catalizador dopado con Mn a temperaturas inferiores a 100 °C, lo que nos indicaría una mayor cantidad de sitios de cobre susceptibles de adsorber el CO.

En este caso, al contrario que en los estudios previamente reportados ^(25, 29, 30, 31), no podemos establecer una correlación clara entre la intensidad de esta banda de carbonilos y la actividad en la oxidación de CO, lo que apuntaría a un papel (directo o indirecto) del heterocatión dopante de la fase de cobre en los procesos redox/catalíticos sobre este tipo de sistemas.

Como puede verse en Figura 5.25, los catalizadores muestran bastantes similitudes en los niveles de actividad de oxidación de CO observados. Si bien el mayor grado de conversión de CO se alcanzaría en el catalizador dopado con Mn (en base a las evoluciones de las concentraciones de CO y CO_2), es sólo a partir de 140 °C cuando su actividad superaría a la del catalizador no dopado y, de hecho, a temperaturas inferiores a los 100 °C (donde la mayor intensidad en la banda de carbonilos para este catalizador es más patente) es en el catalizador dopado con Mn donde se observa una

menor conversión. Además el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ muestra un peor comportamiento que el catalizador no dopado en todo el rango de temperaturas estudiado a pesar de presentar una mayor intensidad en la banda de carbonilos.

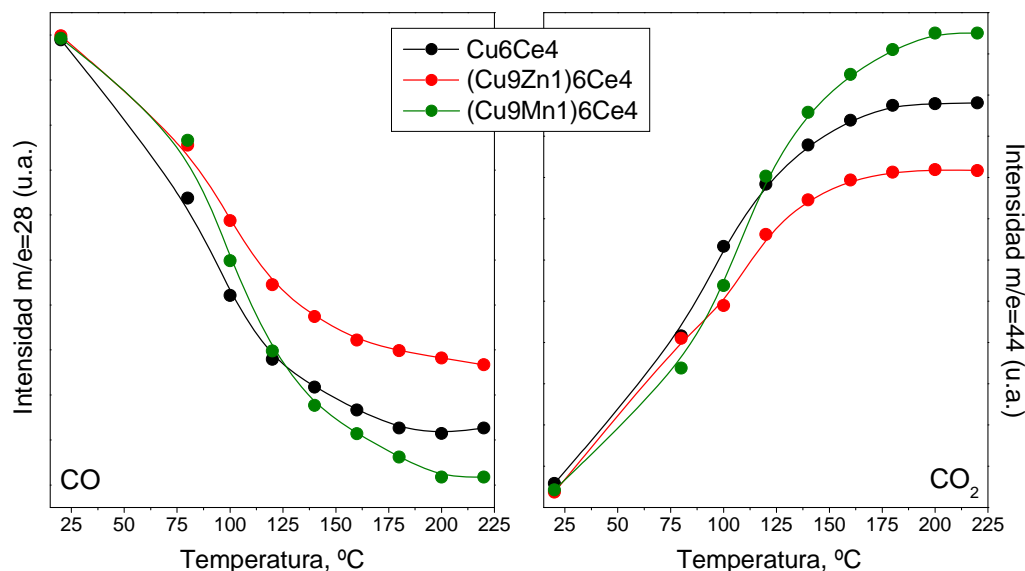


Figura 5.25.- Evolución del consumo de CO y producción de CO₂ en el transcurso de los ensayos Operando-DRIFTS para los diferentes catalizadores estudiados bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He).

En todo caso, hay que tener en cuenta que la comparación de datos en base a los obtenidos al emplear la celda DRIFTS como reactor es complicada dada la no idealidad de dicho reactor, el uso de cantidades de catalizador no equivalentes, la posibilidad de caminos de *bypass* del gas a través de la muestra, etc. Por ello, estos datos deben tratarse únicamente en sentido cualitativo y serán concretados en la sección siguiente al analizar los datos de actividad catalítica realizados con un reactor tubular en el que la influencia de fenómenos de difusión queda minimizada.

En cuanto a la actividad en la oxidación de hidrógeno en los diferentes catalizadores inversos, se puede observar cómo en todos los casos el inicio de la oxidación de H₂ comienza a partir de 120-140 °C, en buena correlación con la aparición de la banda asociada a especies Cu⁺-CO en posiciones alejadas de la interfase (Figura 5.26). Sin embargo, en el catalizador Cu₆Ce₄, la producción de H₂O es mayor durante los primeros momentos en los que se produce esta reacción, mientras que es algo más gradual para los catalizadores dopados, hecho que podría relacionarse con la mayor resistencia a la reducción mostrada por éstos.

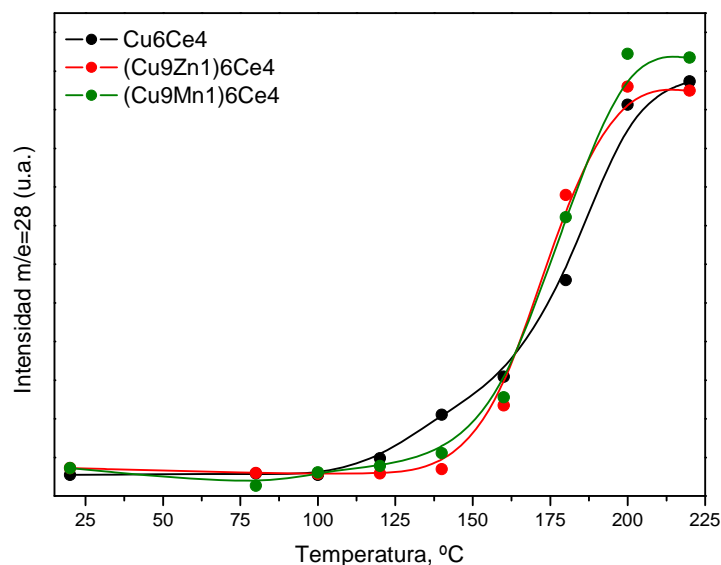


Figura 5.26.- Producción de H₂O durante los ensayos Operando-DRIFTS para los diferentes catalizadores estudiados bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He).

Cuando se introduce CO₂ en la mezcla de reacción CO-PROX aparecen, para los catalizadores dopados, las mismas bandas de carbonilo que se han estado considerando hasta ahora. Como también sucede en el catalizador no dopado, la intensidad global de éstas es sensiblemente inferior en presencia de CO₂ a bajas temperaturas, invirtiéndose la situación a partir de 120 °C. Comparando la intensidad y posición de la banda asociada a especies Cu⁺-CO interfaciales para los diferentes catalizadores (Figura 5.27), podemos ver que, al contrario de lo que sucedía en ausencia de CO₂, ésta es más intensa, a bajas temperaturas, para el catalizador Cu6Ce4 respecto a los catalizadores dopados; en estos últimos y de forma más pronunciada para el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4, la intensidad de esta banda aumenta con la temperatura hasta los 100-120 °C.

La diferente evolución de la banda relacionada con especies Cu⁺-CO interfaciales (debe recordarse que para el catalizador no dopado se producía un descenso, aunque leve en la intensidad de este pico al aumentar la temperatura), nos indicaría un mayor efecto del CO₂ sobre los catalizadores dopados, relacionado con una mayor resistencia a la reducción de los sitios interfaciales bajo mezcla de reacción en éstos, especialmente para el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4, lo que se relacionaría con la menor actividad para la oxidación de CO a bajas temperaturas en presencia de CO₂ observada para los catalizadores dopados (datos no mostrados).

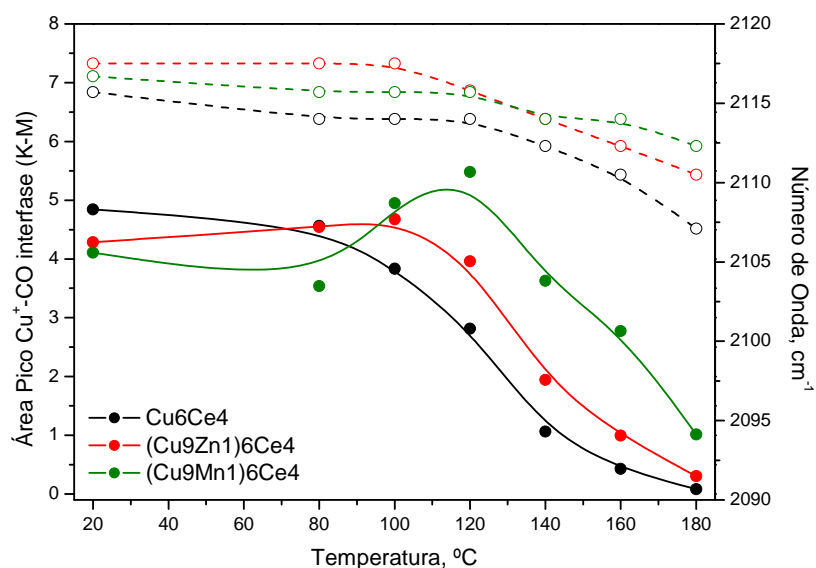


Figura 5.27.- Evolución de la intensidad y posición de la banda asignada a especies $\text{Cu}^+\text{-CO}$ en el transcurso de los ensayos operando-DRIFTS para los diferentes catalizadores estudiados bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO, 1,25% O_2 y 15% CO_2 (balance de He).

La presencia de agua en la mezcla de reacción junto con CO_2 provoca en los catalizadores dopados, tal y como se había observado para el catalizador Cu_6Ce_4 , la práctica desaparición de la banda asociada a carbonilos de cobre.

Finalmente, en la zona de los carbonatos, como puede observarse en la Figura 5.28, las bandas que aparecen tras un primer contacto de la mezcla CO-PROX con el catalizador son similares en todos los casos, pero la intensidad de éstas (a lo largo de todo el transcurso de la reacción) es superior en las muestras dopadas, especialmente para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$.

Además, parece apreciarse una mayor intensidad relativa de las bandas asociadas a carbonatos bidentados (a 1567 y 1310 cm^{-1} ^(28, 35, 39)) en el catalizador Cu_6Ce_4 respecto a los catalizadores dopados, mientras que en estos se aprecia una intensidad bastante mayor que en el primero para las especies carbonato mono o polidentadas (a 1473 y 1360 cm^{-1} ^(28, 35)), que aparecen a una mayor temperatura en el catalizador no dopado. También se aprecia en los catalizadores dopados, especialmente en el dopado con Mn, una mayor intensidad de la banda a 1392 cm^{-1} asociada con especies hidrógeno-carbonato.

Se puede observar, además, una banda a 1625 cm^{-1} en el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$, ya detectada anteriormente en el catalizador no dopado al introducir agua en la mezcla de reacción, relacionada con la banda ancha entre 3600 y 3000 cm^{-1} asignada a especies hidroxilo asociadas mediante puentes de hidrógeno. En este caso, se observan a baja temperatura ambas bandas, que podrían ser debidas a la presencia de restos de agua que hubiera condensado en las líneas del equipo de reacción.

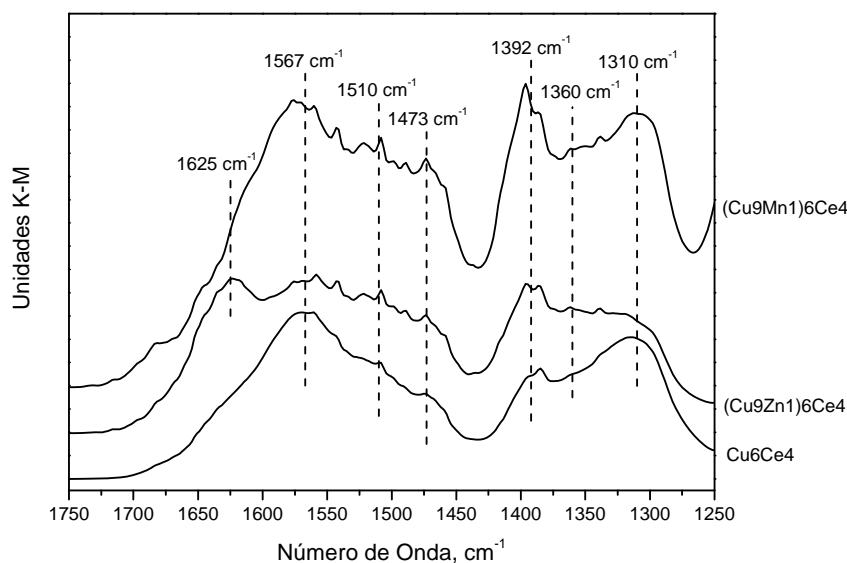


Figura 5.28.- Espectros DRIFTS en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies carbonato ($1750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$) obtenidos para los diferentes catalizadores estudiados bajo mezcla CO-PROX compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He) a 20°C .

La evolución de las bandas de carbonatos a lo largo de la reacción es muy similar en todos los casos a la ya analizada para el catalizador Cu_6Ce_4 , aumentando la intensidad de las bandas asociadas a carbonatos mono o polidentados y a hidrógeno-carbonatos a temperaturas bajas, llegando un punto (que coincide con el inicio de la oxidación de H_2) en el que la intensidad global de las bandas carbonato comienza a disminuir.

La presencia de CO_2 y H_2O aumenta, también en el caso de los catalizadores dopados, la intensidad de las bandas de carbonato observadas, pudiendo destacarse el mayor incremento relativo de las bandas a aproximadamente 1600 y 1410 cm^{-1} , que se habían asignado a la formación de especies hidrógeno-carbonato en la interfase cobre-cerio ⁽⁵³⁾, que se produce en los catalizadores dopados y, especialmente, en el caso del catalizador $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$.

La mayor intensidad de estas especies hidrógeno-carbonato interfaciales en los catalizadores dopados podía ser la causa de la mayor resistencia a la reducción de los sitios interfaciales de cobre en los catalizadores dopados apuntada al analizar la evolución de las especies carbonilo y de la menor actividad en la oxidación de CO de éstos a bajas temperaturas en presencia de CO_2 , ya que, como se indicó al analizar los experimentos *Operando*-DRIFTS para el catalizador Cu_6Ce_4 , estas especies parecen ser las mayores responsables del bloqueo de los sitios activos para la oxidación de CO.

2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

El proceso de purificación del hidrógeno producido mediante reformado catalítico, cuyas temperaturas de operación oscilan entre 500 y 800°C⁽⁵⁵⁾, comienza generalmente con la reacción de desplazamiento del gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) que suele realizarse en dos etapas, de alta y baja temperatura, que se llevan a cabo entre 350 y 550 °C y entre 200 y 300 °C respectivamente⁽⁵⁵⁾.

Si se pretende emplear el hidrógeno obtenido de este modo como alimentación para pilas de intercambio protónico (PEMFC), que operan a temperaturas generalmente inferiores a 100 °C debido a problemas de deshidratación de la membrana polimérica, sería interesante, desde un punto de vista práctico, que el proceso de oxidación preferencial de CO (CO-PROX), requerido para disminuir la concentración de CO a niveles inferiores a 100 ppm con el objetivo de evitar el envenenamiento de los electrocatalizadores de platino empleados en las pilas PEMFC, se llevara a cabo en el rango de temperaturas delimitado entre la temperatura de operación de la pila de combustible y el proceso WGS de baja temperatura, es decir, aproximadamente entre 100 y 200 °C.

De este modo, se realizó una serie completa de ensayos de actividad catalítica en un rango de temperaturas de entre 30 y 225 °C para los catalizadores Cu6Ce4, (Cu9Zn1)6Ce4 y (Cu9Mn1)6Ce4, así como para un catalizador de referencia compuesto por 1% de cobre impregnado sobre ceria; cabe mencionar que este sistema de referencia se ha escogido en base a que mostró, de manera general, las mejores prestaciones entre una serie de sistemas con configuración directa (comparando en función de carga de cobre y método de preparación - impregnación y coprecipitación en microemulsiones -) ensayados en un trabajo anterior⁽⁴⁶⁾.

Para todos estos catalizadores se estudió la actividad en la oxidación tanto de CO (1% CO y 1,25% O₂) como de H₂ (50% H₂ y 1,25% O₂) de forma individual y conjunta (CO-PROX - 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂), así como el efecto de la introducción de CO₂ (15%) o CO₂ y H₂O (15% y 10% respectivamente) sobre la actividad catalítica, tanto en presencia como en ausencia de H₂. En todos los casos completó la mezcla reactiva con helio, empleando una velocidad espacial de aproximadamente 80.000 h⁻¹.

Al igual que en los análisis preliminares (Capítulo III), los únicos productos de reacción observados en todos los casos fueron CO₂ y H₂O pudiendo establecerse, al considerar prácticamente despreciables las posibles contribuciones de la reacción WGS en las condiciones experimentales empleadas, que prácticamente las únicas reacciones presentes durante los ensayos de actividad fueron las de oxidación de CO y H₂.

2.1.- ACTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN SEPARADA DE CO Y H₂

Tal y como puede observarse en Figura 5.29, todos los catalizadores inversos presentan una actividad mucho más elevada para la reacción de oxidación de CO que para la oxidación de H₂ cuando se utiliza una mezcla de reacción compuesta únicamente por CO o H₂ junto con O₂, a pesar de que la presión parcial del compuesto a oxidar es 50 veces superior en el caso del hidrógeno.

Estos resultados ponen de manifiesto el elevado potencial de los catalizadores inversos para su empleo en la reacción CO-PROX, en línea con los buenos resultados obtenidos de forma general para esta reacción por los catalizadores basados en combinaciones entre óxido de cobre y óxido de cerio ^(56, 57, 58).

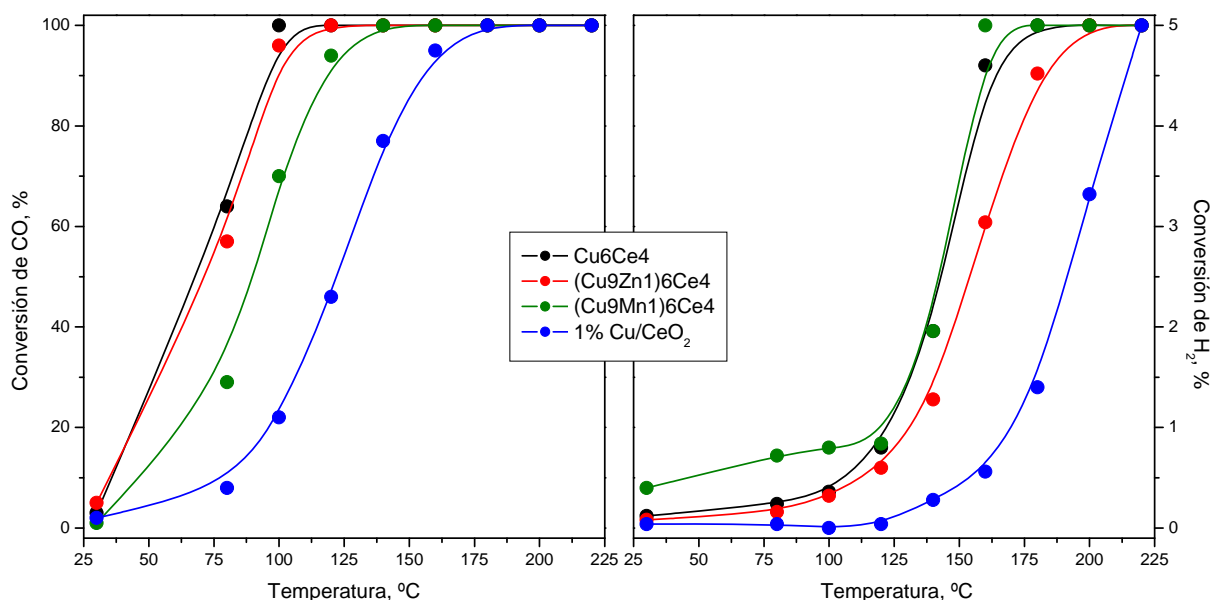


Figura 5.29.- Conversión de CO empleando una mezcla de reacción 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He) (izquierda) y conversión de H₂ empleando una mezcla de reacción de 50% H₂ y 1,25% O₂ (balance de He) (derecha) para los catalizadores indicados.

Comparando los resultados obtenidos para los catalizadores inversos con el del catalizador impregnado con un 1% de cobre podemos ver cómo los primeros muestran una actividad claramente superior para la oxidación de CO, aunque también para la oxidación de H₂, detectándose en los catalizadores inversos cierto grado de oxidación de hidrógeno incluso a temperaturas inferiores a 120 °C.

Finalmente, comparando el comportamiento de los catalizadores inversos entre sí, podemos ver cómo la actividad en la oxidación de CO es superior para los catalizadores Cu6Ce4 y (Cu9Zn1)6Ce4, siendo algo inferior para el catalizador dopado con Mn, mientras que en lo referente a la oxidación de H₂ la situación es la contraria, siendo mayor para el catalizador (Cu9Mn1)6Ce4, especialmente a

bajas temperaturas, y presentando el catalizador dopado con Zn la menor actividad en la oxidación de hidrógeno.

Analizando el efecto de la introducción en la mezcla de reacción de CO_2 (15%) o CO_2 y H_2O (15% y 10% respectivamente) sobre la actividad en la oxidación de CO en ausencia de H_2 para los diferentes catalizadores (Figura 5.30) podemos observar cómo la presencia de CO_2 afecta en gran medida a la actividad de los catalizadores inversos, y especialmente a los catalizadores dopados, mientras que el catalizador de referencia en configuración directa se ve algo menos afectado por la presencia de CO_2 si bien presenta en cualquiera de los casos menor actividad de oxidación de CO.

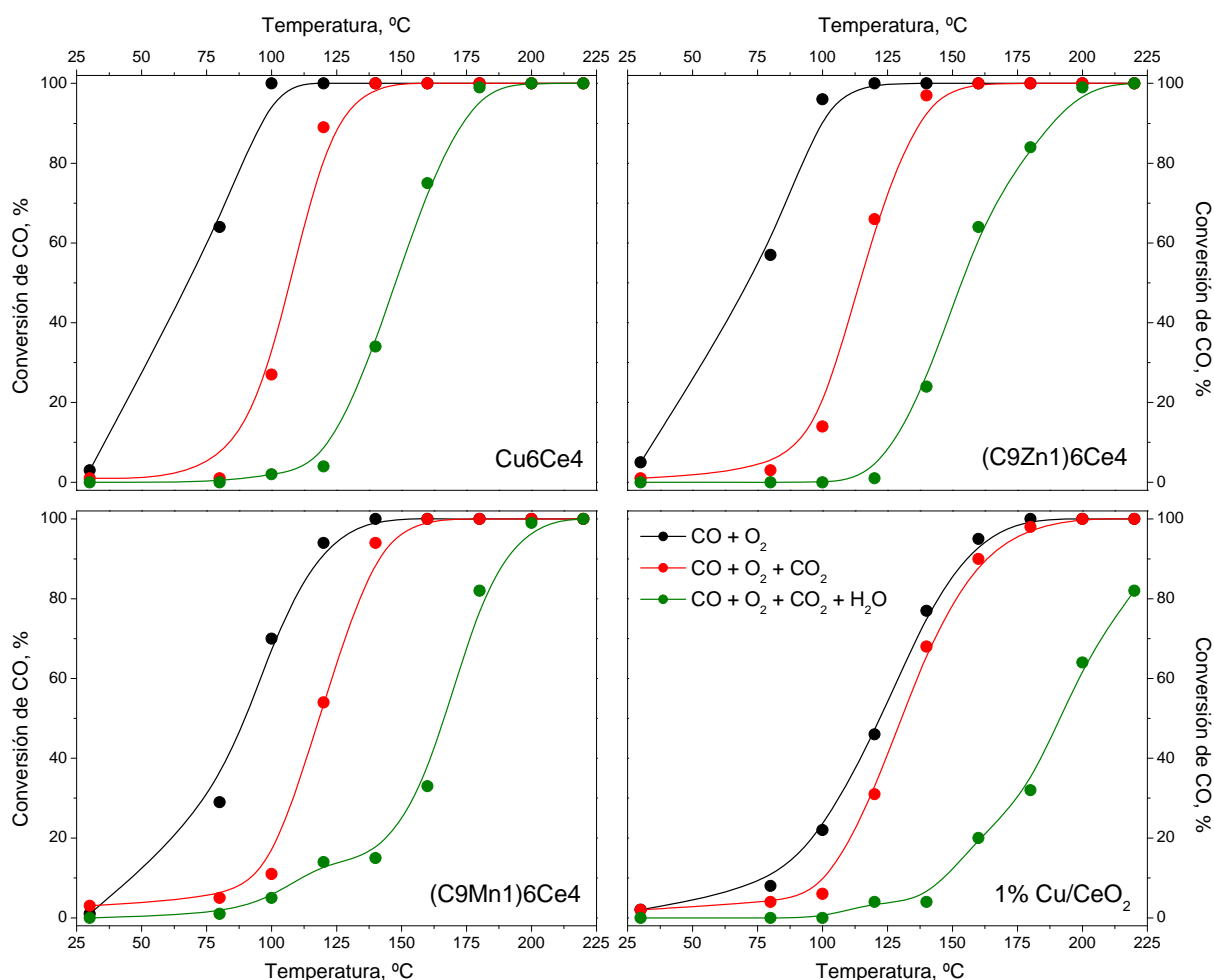


Figura 5.30.- Efecto de la presencia de CO_2 y H_2O en la mezcla de reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ para la actividad en la oxidación de CO de los catalizadores indicados.

La presencia de agua junto con el dióxido de carbono, por su parte, parece limitar más la actividad del sistema 1%Cu/CeO₂ que la de los catalizadores inversos, aunque en todo caso supone una importante merma en el rendimiento de todos los catalizadores.

Comparando el comportamiento de los diferentes catalizadores inversos entre sí, cuando se encuentra presente en la mezcla de reacción CO_2 o CO_2 y H_2O , es el catalizador no dopado el que presenta, de forma general, una mayor actividad en la oxidación de CO, ligeramente superior a la exhibida por los catalizadores dopados con Zn o Mn.

2.2.- ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

En la Figura 5.31 se muestran los resultados de conversión de CO y selectividad a CO_2 obtenidos para los diferentes catalizadores considerados bajo mezcla CO-PROX en ausencia de CO_2 y H_2O .

Como norma general se observa para cualquier catalizador una región de máxima conversión a temperaturas intermedias producida como resultado de la competición entre las dos reacciones de oxidación implicadas (de CO y de H_2) ^(4, 59, 60, 61).

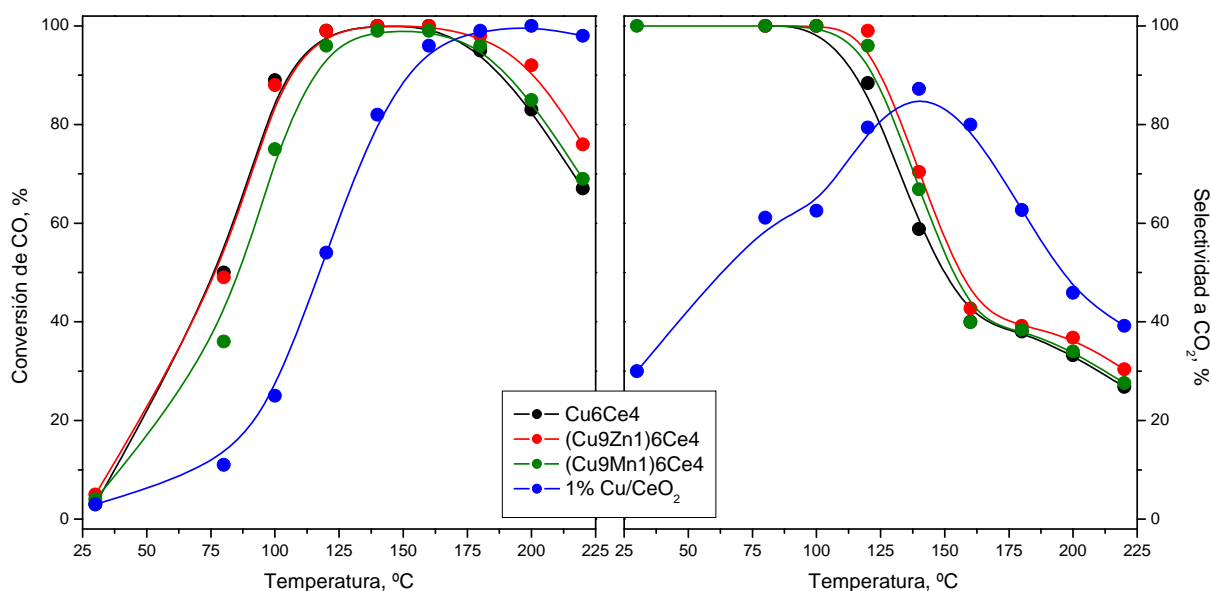


Figura 5.31.- Conversión de CO (izquierda) y selectividad a CO_2 (derecha) obtenidas empleando una mezcla de reacción compuesta de 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He) para los catalizadores indicados.

Como puede observarse, para los catalizadores inversos a bajas temperaturas se produce únicamente la reacción de oxidación de CO, manteniéndose la selectividad a CO_2 en el 100% y, por tanto, evitando completamente la oxidación de H_2 . En el caso del catalizador impregnado de referencia, sin embargo, se observa un máximo en la selectividad, que nos indica cierta promoción de la oxidación de H_2 a baja temperatura en presencia de $\text{CO}_{(g)}$, ya que en su ausencia no se apreciaba actividad en la oxidación de H_2 por debajo de 120 °C (Figura 5.29), efecto que ya había sido reportado previamente ^(4, 62).

En el caso de los catalizadores inversos, la situación es la contraria, pues sí se advertía una pequeña conversión de H_2 a temperaturas inferiores a 120 °C en ausencia de CO, mientras que cuando el CO sí está presente, como se ha comentado, la selectividad hacia la producción de CO_2 es del 100 % por debajo de esa temperatura.

Analizando la Figura 5.32, donde se muestra la conversión de CO y H_2 para el catalizador Cu6Ce4 tanto en el experimento en el que están presentes ambos compuestos en la mezcla de reacción (junto con O_2) como cuando se introducen aisladamente, podemos advertir que cuando ambos compuestos están presentes se produce a bajas temperaturas, además de la supresión de la actividad en la oxidación de H_2 , un ligero descenso de la actividad en la oxidación de CO.

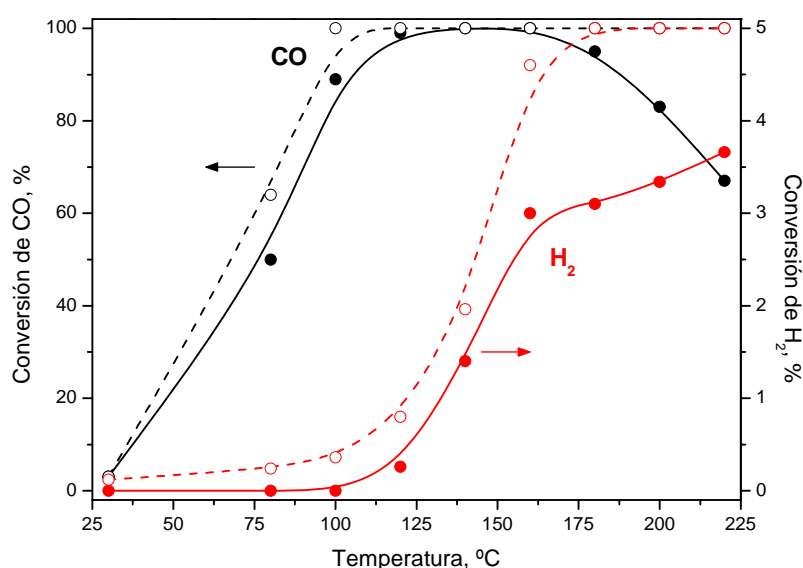


Figura 5.32.- Conversión de CO y conversión de H_2 obtenidas para el catalizador Cu6Ce4 empleando una mezcla de reacción compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1.25% O_2 (balance de He) (línea continua y símbolos llenos), así como empleando una mezcla de reacción compuesta únicamente por H_2 o CO junto con O_2 (línea discontinua y símbolos vacíos).

En la región de baja temperatura, donde para los catalizadores inversos sucede únicamente la reacción de oxidación de CO, la actividad de los catalizadores sigue la misma tendencia que la observada en ausencia de H_2 , siendo los catalizadores Cu6Ce4 y (Cu9Zn1)6Ce4 ligeramente más activos que el catalizador dopado con Mn y, en cualquier caso, todos los catalizadores inversos son bastante más activos que el catalizador impregnado de referencia, ya que se alcanzan para todos ellos conversiones cercanas al 100% a 120 °C, mientras que valores de conversión comparables no se alcanzan en el catalizador 1% Cu/CeO₂ hasta prácticamente 180 °C.

Si observamos ahora la región de mayor temperatura, podemos ver que en todos los casos se llega un punto en el que la selectividad a CO_2 comienza a disminuir, indicando el inicio de la

oxidación de H_2 , hecho que coincide aproximadamente en todos los catalizadores con el momento en el que se alcanza una conversión casi total de CO.

Este hecho, unido a la supresión de la oxidación de H_2 a baja temperatura en presencia de CO, nos indicaría que podría existir cierto grado de competencia entre el CO y el H_2 por los sitios activos presentes a baja temperatura en la superficie del catalizador, si bien éstos muestran una tendencia apreciablemente mayor hacia la oxidación de CO.

Una vez iniciada la oxidación de H_2 , y tal y como se puede observar en la Figura 5.33, se mantiene una conversión total de CO mientras existe oxígeno disponible; a partir del punto en el que la conversión de O_2 alcanza el 100%, la conversión de CO comienza a decrecer a costa del que la conversión de H_2 continúe aumentando.

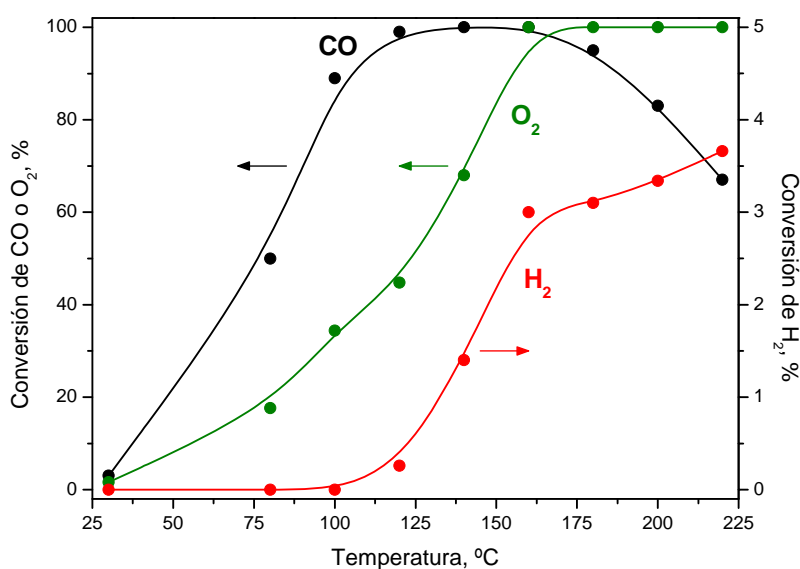


Figura 5.33.- Conversión de CO, H_2 y O_2 obtenidas para el catalizador Cu_6Ce_4 empleando una mezcla de reacción compuesta por 50% H_2 , 1% CO y 1,25% O_2 (balance de He).

Comparando los diferentes catalizadores inversos entre sí, se puede observar una mayor selectividad en los catalizadores dopados y, especialmente, para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$, lo que lo convierte, junto con su elevada actividad para la oxidación de CO, en el catalizador más interesante de entre los estudiados para la reacción CO-PROX, al menos antes de tener en cuenta el posible efecto negativo de la presencia de CO_2 y H_2O .

2.3.- EFECTO DE CO_2 Y H_2O EN LA OXIDACIÓN PREFERENCIAL DE CO

El efluente que proviene de los procesos de reformado y WGS contiene, además de CO y H_2 , ciertas cantidades (en algún caso significativas) de CO_2 y H_2O ^(5, 63, 64). Por este motivo es interesante

analizar el efecto que la presencia de estos compuestos tiene sobre la actividad CO-PROX de los catalizadores estudiados.

En la Figura 5.34 se puede observar el efecto que tiene sobre la actividad para la oxidación preferencial de CO la introducción de CO_2 (15 %) o CO_2 y H_2O (15 % y 10 % respectivamente) para los diferentes catalizadores.

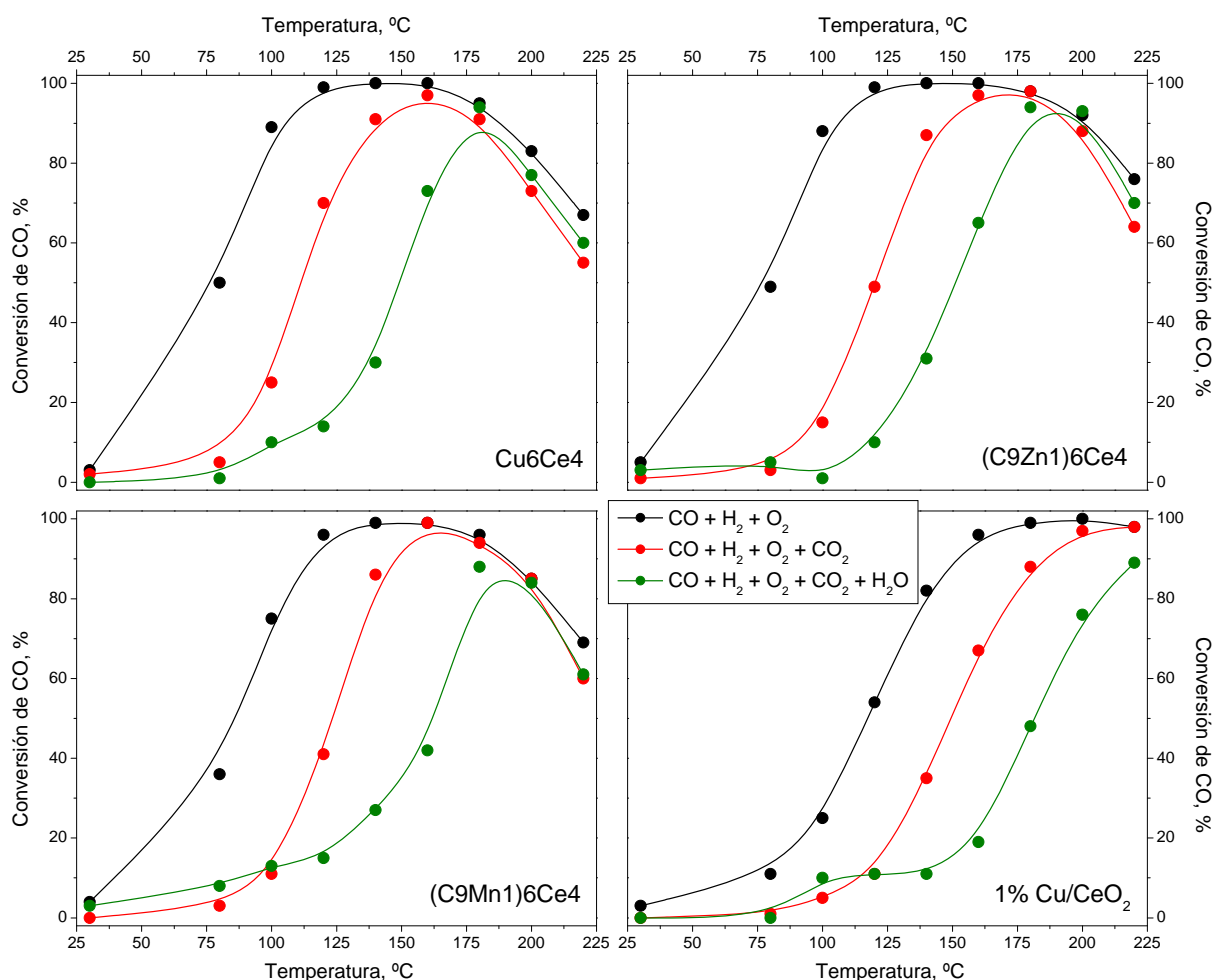


Figura 5.34.- Efecto de la presencia de CO_2 y H_2O en la mezcla de reacción para la actividad en la oxidación preferencial de CO de los catalizadores indicados.

Como podemos ver la conversión de CO se ve muy afectada por la presencia de CO_2 y, aún en mayor medida, cuando se introduce también H_2O ; como se puede apreciar en la Figura 5.35, donde se representa la conversión de CO obtenida en el catalizador Cu_6Ce_4 bajo diferentes mezclas de reacción, la caída de la actividad en la conversión de CO al introducir CO_2 o CO_2 y H_2O es bastante similar independientemente de la presencia o ausencia de H_2 en la mezcla de reacción.

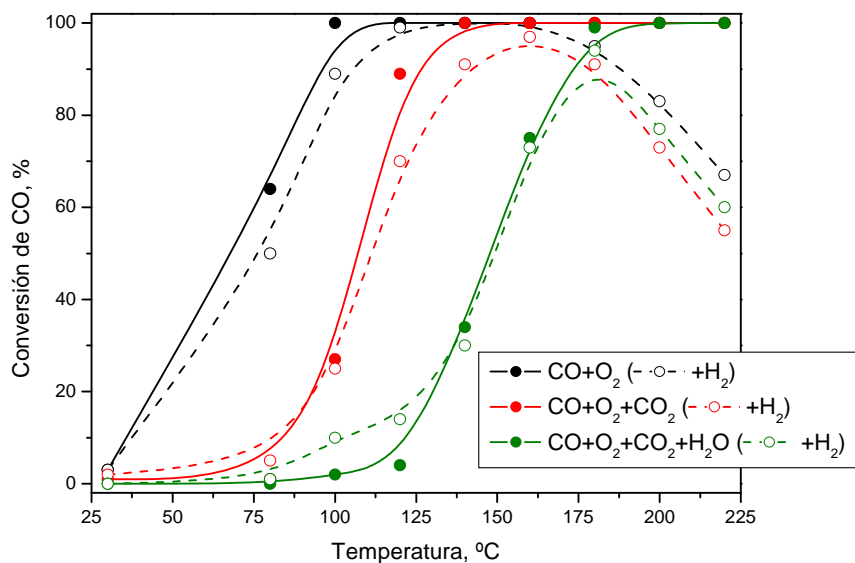


Figura 5.35.- Conversión de CO obtenida para el catalizador Cu6Ce4 bajo las mezclas de reacción indicadas en ausencia (línea continua y símbolos llenos) y presencia (línea discontinua y símbolos vacíos) de 50% de H_2 .

Comparando los resultados obtenidos en términos de conversión de CO y selectividad a CO_2 para todos los catalizadores cuando se introduce CO_2 en la mezcla de reacción (Figura 5.36), podemos observar cómo, de nuevo, bajo estas condiciones, los catalizadores inversos presentan una actividad en la oxidación de CO bastante superior a la exhibida por el catalizador impregnado.

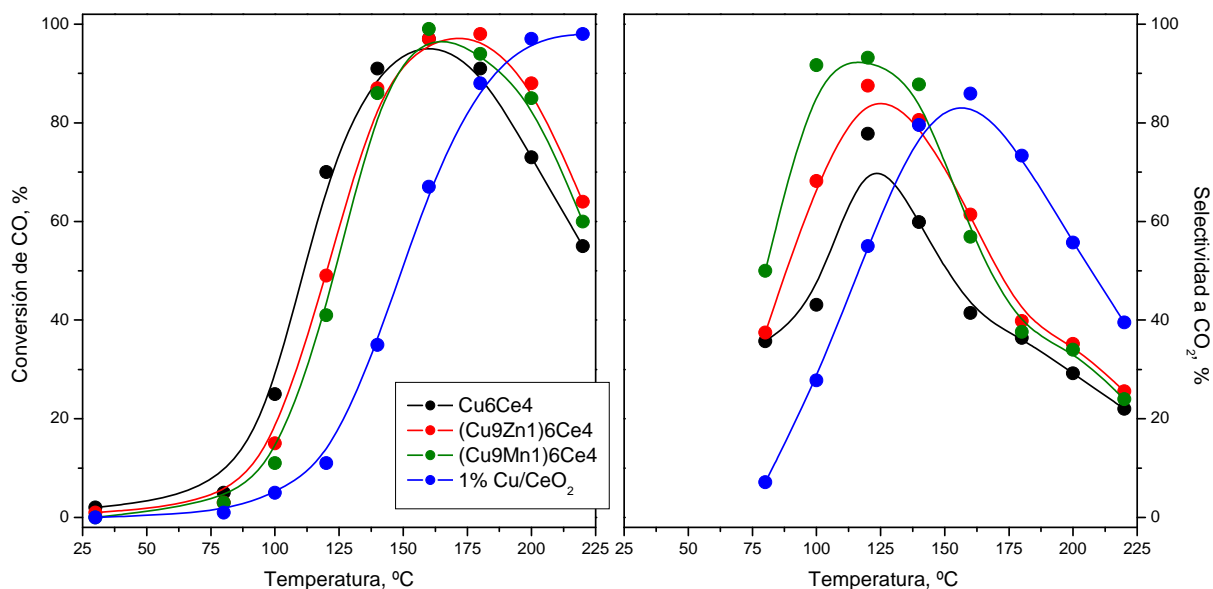


Figura 5.36.- Conversión de CO (izquierda) y selectividad a CO_2 (derecha) obtenidas empleando una mezcla de reacción compuesta de 50% H_2 , 1% CO, 1,25% O_2 y 15% CO_2 (balance de He) para los catalizadores indicados.

Los mejores resultados en términos de actividad se obtienen, en este caso, para el catalizador no dopado (Cu6Ce4), mientras que los dopados con Zn o Mn presentan actividades ligeramente

inferiores, aunque todos los catalizadores inversos alcanzan su máximo nivel de conversión (aproximadamente un 97-98%) a los 160°C, y es el catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ el que mantiene por más tiempo estos elevados valores de conversión.

En cuanto a la selectividad a CO₂, podemos ver cómo, al contrario de lo que sucedía en ausencia de CO₂, se observan máximos de selectividad en torno a los 120 °C para todos los catalizadores inversos, indicándonos la presencia de actividad en la oxidación de H₂ a bajas temperaturas. Los catalizadores dopados con Zn o Mn presentan, en este caso, valores de selectividad superiores a la del catalizador no dopado.

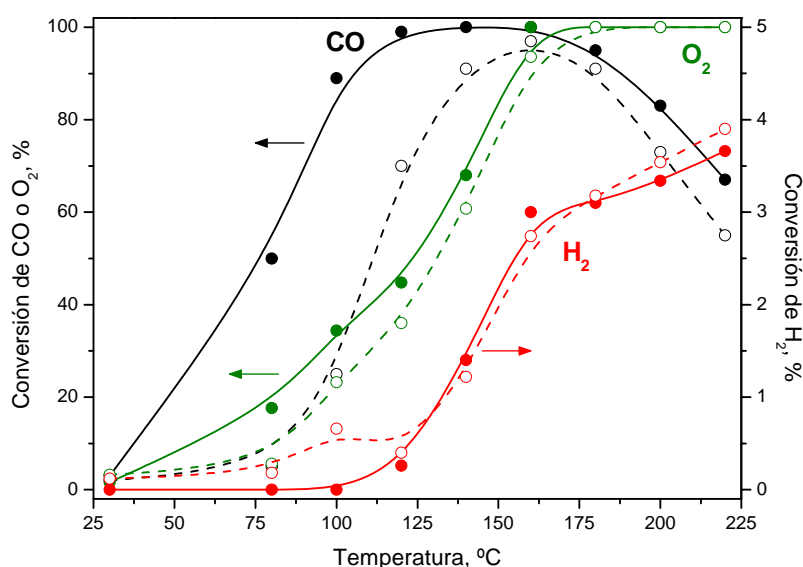


Figura 5.37.- Conversión de CO, H₂ y O₂ obtenidas para el catalizador Cu₆Ce₄ empleando una mezcla de reacción compuesta por 50% H₂, 1% CO y 1,25% O₂ (balance de He) en ausencia (líneas continuas y símbolos llenos) o presencia (líneas discontinuas y símbolos vacíos) de un 15% de CO₂.

A pesar de las importantes diferencias en términos de selectividad observadas al introducir CO₂ en la mezcla de reacción, si analizamos los resultados obtenidos para la conversión de CO, O₂ y H₂ en comparación con los obtenidos en ausencia de CO₂ (Figura 5.37) observamos que la actividad en la oxidación de hidrógeno observada a baja temperatura apuntada en base a los valores de selectividad obtenidos es bastante limitada, y únicamente afecta en gran medida a la selectividad debido a la muy baja conversión de CO obtenida por debajo de 120 °C, para temperaturas superiores la actividad en la oxidación de H₂ no se ve afectada de manera significativa por la presencia de CO₂.

Con respecto al efecto de la introducción de H₂O (junto con CO₂) en la mezcla de reacción, de nuevo los catalizadores inversos muestran mejores valores de actividad en la oxidación de CO que el catalizador de 1% Cu/CeO₂, como puede verse en la Figura 5.38.

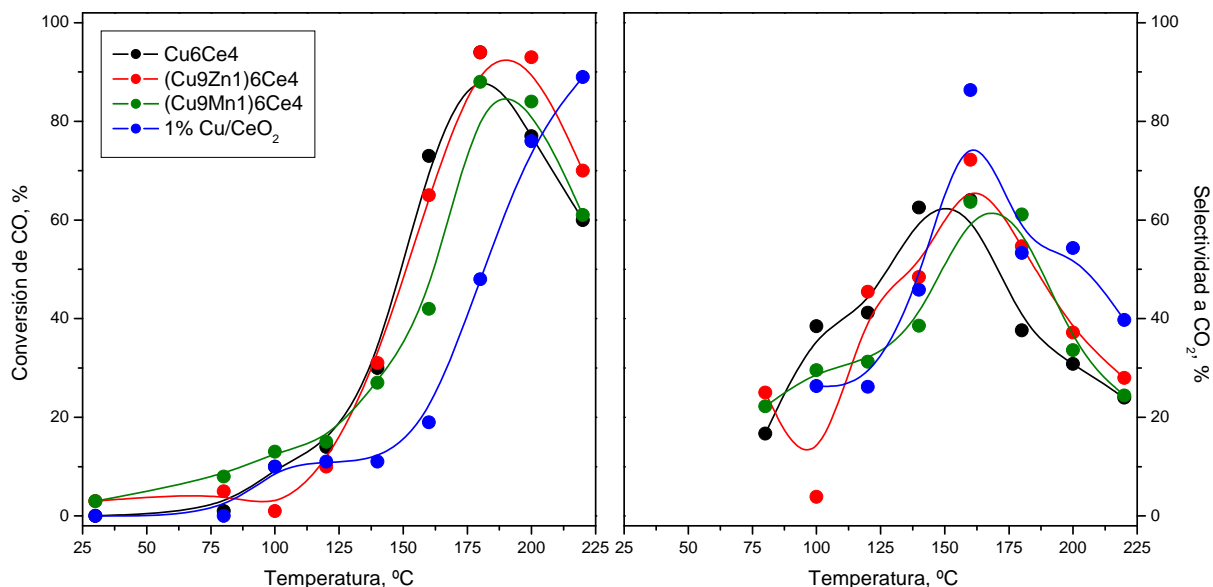


Figura 5.38.- Conversión de CO (izquierda) y selectividad a CO_2 (derecha) obtenidas empleando una mezcla de reacción compuesta de 50% H_2 , 1% CO, 1,25% O_2 , 15% CO_2 y 10% H_2O (balance de He) para los catalizadores indicados.

Los catalizadores Cu_6Ce_4 y $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ presentan la mayor actividad en la oxidación de CO, siendo ligeramente menor para el catalizador dopado con Mn. Los máximos valores de conversión se alcanzan en todos los catalizadores inversos a 180 °C y rondan el 90-95 %; en este caso, al contrario de lo que sucedía en ausencia de H_2O , sí se puede destacar una mayor conversión en este rango de temperaturas para el catalizador dopado con Zn que, además, se mantiene durante un mayor intervalo de temperaturas.

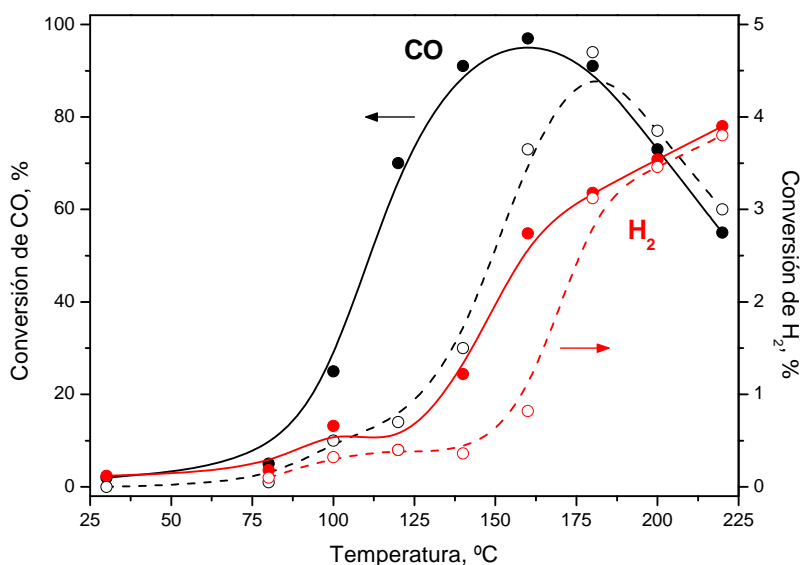


Figura 5.39.- Conversión de CO y H_2 obtenidas para el catalizador Cu_6Ce_4 empleando una mezcla de reacción compuesta por 50% H_2 , 1% CO, 1,25% O_2 y 15% CO_2 (balance de He) en ausencia (líneas continuas y símbolos llenos) o presencia (líneas discontinuas y símbolos vacíos) de un 10% de H_2O .

Los valores de selectividad, por su parte, siguen contando con la presencia de un máximo en todos los casos, esta vez situado a 180 °C para los catalizadores inversos. La disminución de la selectividad, de nuevo, viene determinada en gran medida por la disminución en la actividad para la oxidación de CO, que no comienza a despegar hasta temperaturas por encima de los 120 °C, más que por un incremento en la actividad de la oxidación de H₂ ya que, en este caso (al contrario de lo observado al introducir únicamente CO₂) la oxidación de H₂ sí se ve penalizada, aunque en menor medida que la oxidación de CO, por la presencia de agua en la mezcla de reacción (Figura 5.39).

3.- DISCUSIÓN GENERAL

De manera general, se han propuesto dos modelos para explicar la actividad catalítica observada sobre los catalizadores basados en combinaciones de cobre y cerio para el proceso CO-PROX. Se debe tener en cuenta, en todo caso, que dichos modelos se han establecido en base a resultados obtenidos sobre sistemas en configuración directa en los que el óxido de cobre se encuentra, de forma general, altamente disperso sobre el soporte de CeO₂ y, por ello, no se puede descartar que los sistemas de configuración inversa, en los que los dos componentes podrían presentar características diferentes (en términos de tamaño de nanocrystal, tipo de caras o defectos expuestos a nivel superficial, etc.) presenten singularidades que se analizarán más adelante. Se considera también, como ya se comentó anteriormente, que el proceso es básicamente el resultante de la actividad en las reacciones de oxidación de CO y H₂, y que otras posibles reacciones como la reacción de desplazamiento del gas de agua, directa o inversa, presentan una actividad residual bajo las condiciones empleadas. Tampoco se ha observado sobre los catalizadores aquí analizados, a diferencia de lo observado para otros como, por ejemplo, aquellos que incluyen cobalto en su formulación ^(65, 66), otro tipo de reacciones como la metanación.

En este contexto, el primer modelo propone básicamente sitios activos independientes para cada una de las dos reacciones de oxidación involucradas. Dicho modelo está basado sobre todo en la práctica ausencia de interferencias entre ambos reactivos (CO y H₂) observada a través de la realización de estudios cinéticos ⁽⁶⁴⁾. En este sentido, se han hecho diferentes propuestas acerca de la naturaleza de dichos sitios activos dentro de este modelo. En todo caso, existe un consenso general sobre que los centros de cobre parcialmente reducido, Cu⁺, son necesarios para la oxidación de CO. Una demostración reciente a este respecto se encuentra en un trabajo en el que se comparaban muestras de óxido de cobre soportadas sobre óxido de cerio con diferentes grados de dopaje con terbio de forma que se obtienen diferencias importantes en la actividad de oxidación de CO en función de la cantidad de terbio en el soporte ⁽⁶⁷⁾; se pudo comprobar, en base a experimentos *Operando*-DRIFTS, que la actividad de oxidación de CO no comienza hasta que las muestras, que parten de un estado totalmente oxidado en el componente cobre (es decir, CuO), pasan por un proceso de preactivación en el que se genera Cu⁺. Estos centros Cu⁺ activos para la oxidación de CO deben estar situados en la interfase entre los dos componentes del sistema, en base a las propiedades redox observadas y las características espectroscópicas de los centros en esa zona, según se discutió anteriormente. En cuanto a los sitios para oxidar H₂, se ha propuesto que podrían estar relacionados con centros Cu⁺ sobre las partículas dispersas de óxido de cobre (es decir, fuera de las posiciones próximas a la interfase) en base principalmente a datos XANES ⁽²⁹⁾, si bien se ha propuesto también ⁽⁶⁴⁾ que los centros para oxidar hidrógeno podrían estar relacionados con estados

metálicos del cobre (que podrían generarse a nivel superficial y no ser fácilmente perceptibles, al menos en sus primeros estadios de formación, mediante la técnica XANES).

Un segundo modelo propone que puede existir competencia entre el CO y el H₂ por los mismos sitios activos que serían básicamente sitios Cu⁺; en este sentido, Polster *et al.* llegaron a estas conclusiones en base a que obtenían una selectividad para la oxidación de CO superior a la esperada teniendo en cuenta las cinéticas de oxidación de CO y H₂ independientemente, lo que implica una supresión de la oxidación de H₂ en presencia de CO; así, proponen un mecanismo competitivo entre CO y H₂ por adsorberse en los mismos sitios activos del catalizador ⁽⁶⁸⁾. Este modelo ha sido defendido también recientemente por Kydd *et al.* ⁽⁶⁹⁾, quienes asocian, así mismo, los sitios activos para ambas reacciones de oxidación a especies Cu⁺, justificando el inicio de la oxidación de H₂ con el hecho de que, a baja temperatura, la estabilización de las especies Cu⁺-CO impide la adsorción y consiguiente oxidación de hidrógeno en tales sitios, mientras que, a mayor temperatura, se alcanza un nivel de energía térmica suficiente como para superar la energía de adsorción del CO, de forma que el tiempo de vida del estado adsorbido se haría lo suficientemente bajo como para permitir la interacción del H₂ con dichos centros.

En este contexto, los resultados obtenidos para los catalizadores inversos estudiados en la presente Tesis Doctoral han contribuido al mejor entendimiento de los procesos que tienen lugar en el transcurso de la reacción CO-PROX en los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y cerio, tal y como se expondrá a continuación.

En primer lugar debemos recordar que los catalizadores de los que partimos se componen de partículas de gran tamaño de óxido de cobre sobre las que se depositan pequeños cristales de ceria, tal y como se pretendía, y de acuerdo a los resultados de caracterización obtenidos, principalmente mediante XRD y TEM.

En estos sistemas, el cobre se encuentra totalmente oxidado en su estado inicial, mientras que para el cerio se detecta en todo caso, en base a resultados XPS o XRD, un ligero grado de reducción, que puede deberse a defectos en su estructura provocados por el pequeño tamaño de los cristales de ceria ⁽¹²⁾ o ser consecuencia de cierto grado de sustitución isomórfica de parte del cobre en la red de ceria. En este sentido, los resultados de caracterización obtenidos no permiten concluir sobre cuál de los dos tipos de defectos en la fase CeO₂ prevalecería en los sistemas estudiados. Por otro lado, además del cobre presente en la fase cristalina, los datos de caracterización muestran que una parte de éste se encuentra en forma amorfa, y presentaría una mayor resistencia a los procesos redox ⁽⁷⁰⁾. En los catalizadores dopados con Zn o Mn, los resultados de caracterización obtenidos apuntan a que estos dopantes se han incorporado mayoritariamente a la estructura del cobre.

El estudio de estos catalizadores bajo atmósfera de reacción CO-PROX, así como la caracterización de los mismos mediante CO-TPR, apuntan a que la reducción de estos sistemas se produce de forma secuencial, tal y como se ha propuesto para sistemas clásicos con una configuración directa ⁽⁷¹⁾. Este proceso de reducción comenzaría, incluso a temperatura ambiente, en las zonas interfaciales donde se produce una fuerte interacción entre el cobre y el cerio, generándose principalmente especies de cobre parcialmente reducido, Cu⁺, en base a resultados XPS y DRIFTS, no pudiendo descartarse que se genere también un pequeño porcentaje de especies de cobre metálico. La reducción se extendería posteriormente a zonas del óxido de cobre más alejadas de la interfase, tal y como se apunta en base al comienzo de la detección de especies reducidas de cobre mediante técnicas *bulk* como XRD o XANES, teniendo en cuenta que el proceso de reducción interfacial debe, en principio, afectar a una porción muy limitada del catalizador y, por tanto, debe escapar a la detección mediante tales técnicas, y de acuerdo también con la aparición, en los experimentos *Operando*-DRIFTS, de bandas de carbonilo que se asocian a centros de adsorción de cobre con una menor interacción con la fase de cerio. Finalmente, el proceso de reducción del sistema se extendería a zonas de cerio más alejadas de la interfase.

En los ensayos de actividad catalítica realizados sobre estos sistemas inversos para la reacción CO-PROX, de acuerdo también con los resultados de los diferentes experimentos *Operando* llevados a cabo, se ha observado que a bajas temperaturas de reacción, cuando el proceso de reducción del catalizador se limita, como se ha detallado anteriormente, a las zonas interfaciales del mismo, se produce en exclusiva la reacción de oxidación de CO, manteniéndose la selectividad en el 100% y evitándose, por tanto, la oxidación de hidrógeno, lo que demuestra de nuevo, según nuestra hipótesis de partida, que los sitios más activos para la oxidación de CO sobre este tipo de sistemas se relacionan con centros Cu⁺ interfaciales. Sin embargo, se ha observado que, en ausencia de CO, estos catalizadores son capaces de llevar a cabo la oxidación de H₂, al menos en una pequeña extensión, a temperaturas bajas en las que esta reacción no se observa cuando el CO está presente en la mezcla reactiva, por lo que se puede concluir que estos sitios de cobre interfacial son capaces de oxidar hidrógeno y, por tanto, existirá un cierto grado de competencia entre CO y H₂ por ocuparlos, aunque los resultados muestran que éstos tendrían una tendencia mucho mayor hacia la adsorción y posterior reacción del CO (cabe recordar que la presión parcial de H₂ típicamente empleada en estos experimentos es 50 veces mayor que la de CO). No podemos descartar de forma concluyente, sin embargo, que las especies responsables de la oxidación de hidrógeno se relacionen con sitios de cobre metálico, o con centros Cu⁺ con un diferente entorno químico respecto a los responsables de la oxidación de CO.

Se debe señalar en cualquier caso que, a pesar de haber ratificado la importancia de las especies Cu^+ interfaciales en el proceso de oxidación de CO sobre este tipo de sistemas, no se ha podido correlacionar la intensidad de las especies Cu^+ -CO observadas mediante DRIFTS a temperatura ambiente bajo mezcla de reacción CO-PROX con la actividad en la oxidación de CO para los diferentes catalizadores inversos estudiados, tal y como se había hecho para catalizadores de cobre-cerio con una configuración directa ⁽⁵⁾. Esto apunta a un papel adicional de los heterocaciones dopantes sobre las propiedades redox y catalíticas de este tipo de sistemas.

La oxidación de hidrógeno (en presencia de CO) comienza, en base a los experimentos *Operando*, tanto DRIFTS como XAS, de forma coincidente con la extensión del proceso de reducción del catalizador a zonas más alejadas de la interfase, lo que nos indicaría que los sitios más activos para esta reacción se relacionan con especies Cu^+ o Cu^0 en zonas en las que no se produce una fuerte interacción entre cobre y cerio. En este sentido cabe también señalar que los catalizadores dopados con Zn o Mn mostraron una mayor resistencia a la reducción, probablemente debido a la mayor presencia en estos catalizadores de una fase de cobre amorfa, lo que podría relacionarse con la introducción de estos metales dopantes en la estructura del cobre. Este hecho se refleja en la mayor selectividad mostrada por estos catalizadores en los ensayos de actividad catalítica para la reacción CO-PROX.

Finalmente, en cuanto a la actividad para la reacción CO-PROX de los sistemas inversos estudiados, se ha relacionado la menor actividad observada en presencia de CO_2 con la limitación en la actividad redox de los catalizadores, que se manifestaría principalmente por la menor capacidad para generar especies Cu^+ -CO interfaciales, en base a la variación en la intensidad y posición de las bandas asociadas a tales especies mediante DRIFTS. Este efecto, que parece algo más acusado para los catalizadores dopados y que puede relacionarse con una mayor caída en la actividad para la oxidación de CO en éstos en presencia de CO_2 respecto a la obtenida con una mezcla simple compuesta únicamente por CO, H_2 y O_2 (He), se ha relacionado principalmente con la presencia de especies hidrógeno-carbonato en zonas interfaciales cobre-cerio. En cuanto al efecto de la presencia de agua, éste se relaciona principalmente con fenómenos de condensación y bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte de moléculas H_2O , lo que limita enormemente la actividad de los catalizadores hasta superar ampliamente los 100 °C. En ambos casos, tanto con CO_2 como con H_2O , el efecto negativo de su presencia se observa principalmente a temperaturas relativamente bajas, por lo que afecta de forma mucho más evidente a la oxidación de CO que a la oxidación de H_2 .

4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- M.A. Bañares. *Top. Catal.* 52 (2009) 1301.
- 2.- A. López Cámara, M. Monte, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa. *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2436.
- 3.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195 (2000) 207.
- 4.- A. Martínez-Arias, A.B. Hungria, M. Fernández-García, J.C. Conesa, G. Munuera. *J. Power Sources.* 151 (2005) 32.
- 5.- T. Caputo, R. Pirone, G. Russo. *Kinet. Catal.* 47 (2006) 779.
- 6.- A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, G. Díaz. *Catal. Today.* 133-135 (2008) 743.
- 7.- T.H. Fleisch, G.J. Mains. *Appl. Surf. Sci.* 10 (1982) 51.
- 8.- J.P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6921
- 9.- J. Morales, A. Caballero, J.P. Holgado, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 10185.
- 10.- W. Grünert, N.W. Hayes, R.W. Joyner, E.S. Shpiro, M.R.H. Siddiqui, G.N. Baeva. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10832.
- 11.- F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis. *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236.
- 12.- J.E. Spanier, R.D. Robinson, F.Zhang, S.W. Chan, I.P. Herman. *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 245407.
- 13.- *Catalysis by Ceria and Related Materials.* A. Trovarelli (Ed.). Imperial College Press. 2002.
- 14.- E. McCafferty, J. P. Wightman. *Surf. Interface Anal.* 26 (1998) 549.
- 15.- S. Akhter, J.M. White. *Surf. Sci. Surf. Sci.* 180 (1987) 19.
- 16.- O. Björneholm, A. Nilsson, H. Tillborg, P. Bennich, A. Sandell, B. Hernnäs, C. Puglia, N. Måtensson. *Surf. Sci.* 315 (1994) L983.
- 17.- W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach, D. Menzel. *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 7741.
- 18.- M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King. *J. Catal.* 148 (1994) 438.
- 19.- D.D. Sarma, C.N.R. Rao. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20 (1980) 25.
- 20.- B.R. Strohmeier, D.D. Leyden, R.S. Field, D.M. Hercules. *J. Catal.* 94 (1985) 514.
- 21.- K. Rida, A. Benabbas, F. Bouremmad, M.A. Peña, E. Sastre, A. Martínez-Arias. *Appl. Catal A: Gen.* 327 (2007) 173.
- 22.- Y.-J. Huang, H.P. Wang, J.-F. Lee. *Chemosphere.* 39 (1999) 1347.
- 23.- K. Tohji, Y. Udagawa. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5671.
- 24.- S. Velu, K. Suzuki, C.S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1990.
- 25.- A. López Cámara, A. Kubacka, Z. Schay, Zs. Koppány, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 196 (2011) 4364.
- 26.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa. *J. Catal.* 182 (1999) 367.

- 27.- A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17983.
- 28.- P. Bera, A. López Cámara, Aitor Hornés, A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 10689.
- 29.- D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, Arturo Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064.
- 30.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, C. Belver. *Top. Catal.* 52 (2009) 1425.
- 31.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay. *Catal. Today* 143 (2009) 211.
- 32.- A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 92 (1996) 4669.
- 33.- C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. *Catal. Today.* 50 (1999) 207.
- 34.- A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 87 (1991) 1601.
- 35.- O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootscha, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- 36.- T. Armaroli, T. Bécue, S. Gautier. *Oil Gas Sci. Technol.* 59 (2004) 215.
- 37.- A.A. Ansari, A. Kaushik. *J. Semicond.* 31 (2010) 033001.
- 38.- V. Laget, M. Drillon, C. Hornick, P. Rabu, F. Romero, P. Turek, R. Ziessel. *J. All. Comp.* 262-263 (1997) 423.
- 39.- C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi. *J. Chem. Soc. Farad. T.* 1. 85 (1989) 929.
- 40.- T. Shido, Y. Iwasawa. *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- 41.- R.H. Tourin. *Infrared Phys.* 1 (1961) 105.
- 42.- P. Hollins. *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51.
- 43.- Y.A. Lokhov, V.A. Sadykov, S.F. Tikhov, V.V. Popovskii. *Kinet. Catal.* 26 (1985) 152.
- 44.- A.A. Davydov. *Kinet. Catal.* 26 (1985) 135.
- 45.- D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 169 (2007) 110.
- 46.- D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 11026.
- 47.- D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, G. Ricchiardi, A. Zecchina, C. Otero Areán. *Surf. Sci.* 411 (1998) 272.
- 48.- H. Daly, J. Ni, D. Thompsett, F.C. Meunier. *C. J. Catal.* 254 (2008) 238.
- 49.- A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A.B. Hungría, A. Iglesias-Juez, O. Gálvez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 214 (2003) 261.
- 50.- A. Hornés, A.B. Hungría, P. Bera, A. López Cámara, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, J.J. Fonseca, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 34.

- 51.- N. Vayssilov, M. Mihaylov, P.S. Petkov, K.I. Hadjiivanov, K.M. Neyman. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23435.
- 52.- S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner. *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- 53.- G. Busca. *J. Mol. Catal.* 43 (1987) 225.
- 54.- D. Gamarra, A. Martínez-Arias. *J. Catal.* 263 (2009) 189.
- 55.- B.C.H. Steele. *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1053.
- 56.- J.B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 107.
- 57.- F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez. *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 175.
- 58.- J.L. Ayastuy, A. Gurbani, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 1232.
- 59.- S.H Oh, R.M Sinkevitch. *J. Catal.* 142 (1993) 254.
- 60.- Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal Today.* 93-95 (2004) 241.
- 61.- X. Wang, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.-Y. Kim, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 13667.
- 62.- G. Marbán, A.B. Fuertes. *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 43.
- 63.- G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis. *Catal. Today.* 75 (2002) 157.
- 64.- D.H. Kim, J.E. Cha. *Catal. Lett.* 86 (2003) 107.
- 65.- A.A. Firsova, T.I. Khomenko, A.N. Il'ichev, V.N. Korchak. *Kinet. Catal.* 49 (2008) 682.
- 66.- P. Bera, A. Hornés, A. López Cámara, A. Martínez-Arias. *Catal. Today.* 155 (2010) 184.
- 67.- A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J. Soria, J.C. Conesa, J.A. Anderson, G. Munuera. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2144.
- 68.- C.S. Polster, H. Nair, C.D. Baertsch. *J. Catal.* 266 (2009) 308.
- 69.- R. Kydd, D. Ferri, P. Hug, J. Scott, W.Y. Teoh, R. Amal. *J. Catal.* 277 (2011) 64.
- 70.- S.N. Ehrlich, J.C. Hanson, A. López Camara, L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, R. Si, S. Khalid, Q.Wang. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 649 (2011) 213.
- 71.- A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17983.

CAPÍTULO VI - SISTEMAS INVERSOS CeO_2/CuO **PARA WGS**

1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES WGS ..	231
1.1.- EXPERIMENTOS IN-SITU XPS Y CORRELACIÓN MEDIANTE DRIFTS	232
1.2.- EXPERIMENTOS OPERANDO-XRD	240
1.3.- EXPERIMENTOS SSITKA-DRIFTS	244
2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	253
2.1.- ACTIVIDAD PARA LA REACCIÓN WGS.....	253
2.2.- EFECTO DE LA PRESENCIA DE H_2 Y CO_2	255
2.3.- EFECTO DE LA PRESENCIA DE O_2 . REACCIÓN WGS ASISTIDA POR OXÍGENO	259
3.- DISCUSIÓN GENERAL	264
4.- BIBLIOGRAFÍA	269

Tal y como se comentó en la introducción de la presente memoria de Tesis, la principal motivación para el desarrollo de catalizadores inversos CeO₂/CuO se relaciona con su empleo para la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono en corrientes ricas en hidrógeno (CO-PROX) en base a resultados previos del grupo de investigación en el que se encuadra la presente Tesis Doctoral en los que se sugería un cierto grado de separación entre los sitios más activos para las reacciones de oxidación de CO y H₂ respectivamente ^(1, 2, 3).

Sin embargo, estas estructuras inversas demostraron posteriormente también un gran potencial para su aplicación en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), tanto considerando sistemas modelo estudiados mediante microscopía de efecto túnel (STM) y cálculos DFT ⁽⁴⁾, como en situaciones más próximas a las reales ⁽⁵⁾, empleando catalizadores inversos procedentes de las primeras etapas de optimización de estos sistemas para su empleo en la reacción CO-PROX.

Por ello, una vez completada la optimización y estudio de los sistemas inversos CeO₂/CuO para la reacción CO-PROX, se decidió analizar el comportamiento de este tipo de catalizadores para la reacción WGS, teniendo en cuenta también las enormes ventajas que, desde un punto de vista práctico, tendría el poder emplear un mismo tipo de catalizador para ambas reacciones implicadas en los procesos de purificación de hidrógeno.

1.- ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES EN CONDICIONES WGS

De igual modo que para la reacción CO-PROX, se analizaron estos catalizadores inversos en condiciones de reacción WGS, dada la enorme cantidad de información de una elevada calidad que nos pueden aportar las técnicas *Operando* ⁽⁶⁾.

En el estudio de estos sistemas para la reacción WGS se han llevado a cabo experimentos *Operando*-XRD, así como ensayos SSITKA-DRIFTS. Los experimentos SSITKA se basan en el análisis de la corriente de salida del reactor tras un cambio isotópico de uno de los productos de reacción en la corriente de entrada ⁽⁷⁾; en este caso, simultáneamente se analizaba la superficie del catalizador mediante espectroscopía infrarroja, con el objetivo de establecer relaciones entre las especies adsorbidas y los cambios observados en la corriente de salida.

Además, se realizaron experimentos XPS in-situ en los que, de igual modo que al analizar ese tipo de catalizadores para la reacción CO-PROX, a pesar de no poder asimilar las condiciones de reacción a las propias de una operación real, podemos obtener información relevante acerca del comportamiento de este tipo de catalizadores bajo condiciones representativas de la reacción WGS ⁽⁸⁾.

1.1.- EXPERIMENTOS IN-SITU XPS Y CORRELACIÓN MEDIANTE DRIFTS

Tal y como se comentó al analizar estos catalizadores inversos para la reacción CO-PROX mediante esta misma técnica (véase Apartado 1.1 – Capítulo V), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X nos ofrece información relevante acerca de las propiedades redox de los diferentes elementos presentes en la región superficial del catalizador.

Al realizarse estos experimentos empleando radiación sincrotrón como fuente de rayos X podemos adquirir los espectros de forma directa bajo diferentes atmósferas, aunque empleando flujos pequeños de gas (15,5 sccm) y presiones bajas (0,5 mbar), evitando así los efectos derivados como consecuencia de la aplicación de ultraalto vacío, necesario en la adquisición de los espectros XPS convencionales, en la mayoría de los casos, y de la irradiación de la muestra en tales condiciones.

Se estudió, mediante esta técnica, el catalizador Cu₆Ce₄ bajo las condiciones que se detallan en la Tabla 6.1, representativas de los procesos redox bajo CO y de la reacción WGS, especialmente en las etapas de más baja temperatura, relevantes en los procesos de activación del catalizador. Se analizaron, en todos los casos, las zonas correspondientes a los orbitales Cu 2p, Ce 3d, C 1s y O 1s, además del electrón Auger Cu L₃VV⁽⁸⁾.

<i>Código</i>	<i>Atmósfera</i>	<i>Temperatura</i>
<i>a</i>	7,75 sccm O ₂ + 7,75 sccm He	20 °C (Tras 1h de pretratamiento a 400 °C bajo esa atmósfera)
<i>b</i>	1 sccm CO + 1,5 sccm He	20 °C
<i>c</i>	1 sccm CO + 14,5 sccm He	200 °C
<i>d</i>	1 sccm CO + 3 sccm H ₂ O + 11,5 sccm He	200 °C
<i>e</i>	1 sccm CO + 3 sccm H ₂ O + 11,5 sccm He	250 °C

Tabla 6.1.- Condiciones empleadas en la adquisición de espectros XPS.

La Figura 6.1 muestra la evolución de los gases de salida del reactor durante la introducción de agua en el sistema a 200 °C y el posterior aumento de la temperatura a 250 °C; la exposición del catalizador a una atmósfera de CO (He) a temperatura ambiente y el posterior calentamiento provocaron, tal y como se analizó al estudiar estos catalizadores para la reacción CO-PROX (véase Apartado 1.1 – Capítulo V), sendos picos de consumo de CO y producción de CO₂, indicativos de procesos de reducción del catalizador.

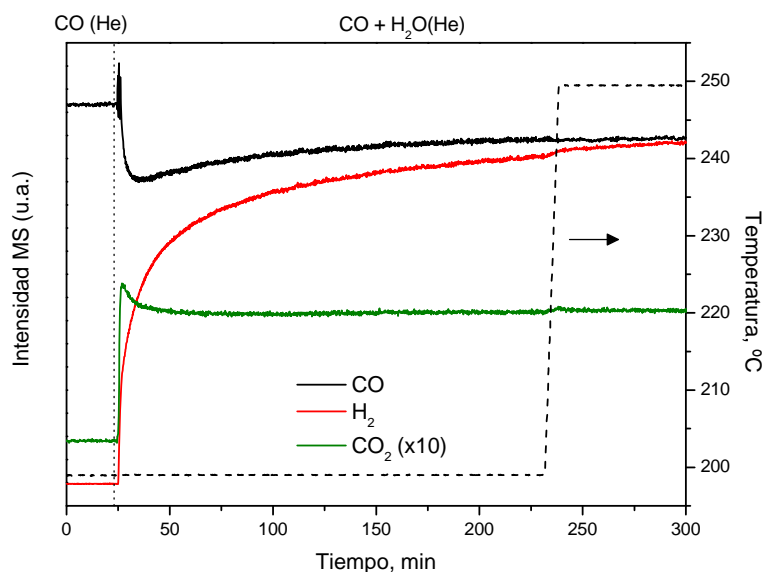


Figura 6.1.- Evolución de los gases de salida durante la realización de los experimentos *in situ* XPS en el catalizador Cu_6Ce_4 . Se muestra exclusivamente la parte de los experimentos a 200-250 °C en la que se aprecian los cambios de mayor relevancia.

La introducción de H_2O en el medio de reacción compuesto de CO (He) provoca, como puede observarse en la Figura 6.1, una inmediata caída de la señal $m/z = 28$, correspondiente al CO , junto con la aparición de las señales correspondientes a CO_2 y H_2 , indicándonos de forma inequívoca que bajo las condiciones empleadas se produce la reacción de desplazamiento del gas de agua. Al aumentar la temperatura de 200 a 250 °C se puede apreciar un muy ligero incremento en la intensidad de las señales de CO_2 y H_2 .

Respecto a los espectros XPS obtenidos en el transcurso del experimento, en la Figura 6.2 se representan los correspondientes a los orbitales $\text{Cu } 2p$, con el electron Auger L_3VV asociado, y $\text{Ce } 3d$ bajo las diferentes atmósferas consideradas. Podemos ver de nuevo, tal y como se detalló al estudiar este catalizador mediante experimentos XPS *in-situ* para la reacción CO -PROX, cómo en el catalizador inicial tras el pretratamiento de oxidación a 400 °C, tanto cobre como cerio se encuentran mayoritariamente oxidados, detectándose un pequeño porcentaje de Ce^{3+} (véase Apartado 1.1 – Capítulo V), mientras que la introducción de CO en la mezcla reactiva, incluso a temperatura ambiente, provoca una significativa reducción superficial de ambas fases.

Cuando el catalizador se somete a calentamiento hasta 200 °C bajo una atmósfera de CO (He) se puede apreciar claramente, en base al análisis conjunto del espectro XPS de los orbitales $\text{Cu } 2p$ y del espectro Auger correspondiente, que la práctica totalidad del cobre superficial se encuentra en forma de Cu^+ . Cabe recordar que el aumento de la temperatura hasta 100 °C bajo esta misma atmósfera conducía también a un mayor grado de reducción del cobre respecto al observado bajo CO (He) a temperatura ambiente, pero en aquel caso, la posición del pico Auger y la presencia de débiles picos

satélite en el espectro XPS de los orbitales Cu 2p nos indicaban principalmente una combinación de especies Cu^{2+} y Cu^+ en la superficie del catalizador.

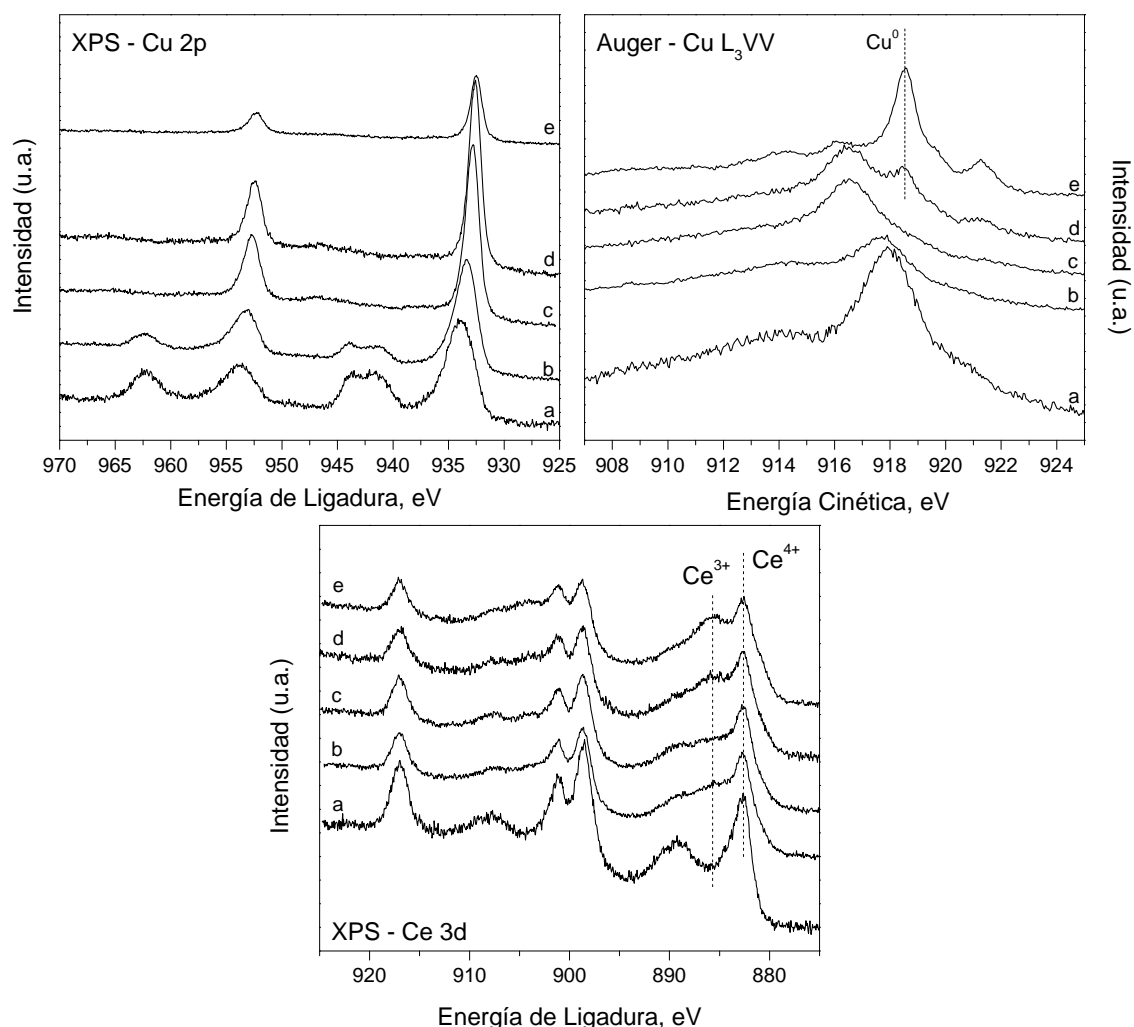


Figura 6.2.- Espectros XPS de los orbitales Cu 2p y su correspondiente espectro Auger L_3VV , así como espectros XPS de los orbitales Ce 3d para el catalizador Cu6Ce4 en las condiciones detalladas en la Tabla 6.1.

En el caso del cerio, sorprendentemente, el aumento de la temperatura desde 20 °C a 200 °C bajo CO no parece aumentar significativamente el grado de reducción superficial de esta fase. Se debe tener en cuenta, en este punto, que sí se observó un mayor grado de reducción superficial al elevar la temperatura tan sólo hasta 100 °C bajo esta misma atmósfera; además, en base a los resultados de CO-TPR obtenidos sobre este tipo de catalizadores (véase Apartado 2.1 - Capítulo IV), es precisamente entre 100 y 200 °C cuando se observa, mediante XRD, la reducción de la fase de cerio en este tipo de sistemas. Estos datos nos podrían indicar que el principal efecto de aumentar la temperatura desde 100 a 200 °C sería el de facilitar la difusión de iones O^{2-} desde el *bulk* hacia la superficie, resultando, por tanto en cierto grado de reoxidación superficial. En la Figura 6.3, donde

se muestran los espectros XPS de los orbitales 3d del cerio obtenidos bajo CO (He) a diferentes temperaturas, se puede apreciar este efecto de forma más evidente.

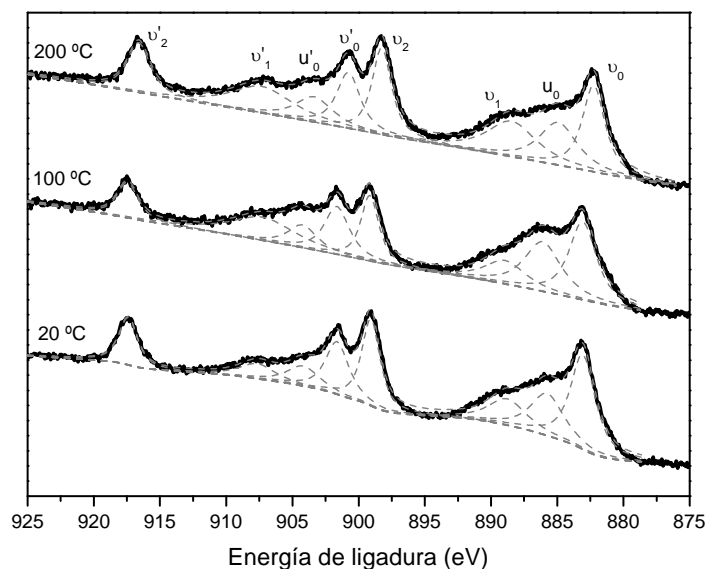


Figura 6.3.- Espectros XPS de los orbitales Ce 3d para el catalizador Cu6Ce4 bajo una mezcla de reacción compuesta por 1 sccm CO + 14,5 sccm He a las temperaturas indicadas.

Al introducir H₂O en la mezcla de reacción aparece, tal y como se observa en la Figura 6.2, un pico en el espectro Auger del cobre que se corresponde con la presencia de Cu⁰ metálico en la superficie del catalizador, al tiempo que se observa un mayor grado de reducción superficial en la fase de cerio respecto al observado bajo atmósfera de CO en ausencia de agua. Este proceso de reducción progresa de forma clara, en ambas fases, al aumentar la temperatura hasta los 250 °C. La evolución del estado de oxidación superficial del cobre se puede observar de forma más evidente combinando la posición del pico 2p_{3/2} y el correspondiente pico Auger en el denominado diagrama de Wagner (Figura 6.4).

El agua, por tanto, actúa aparentemente como un agente reductor bajo las condiciones estudiadas. En este sentido se debe tener en cuenta que la interacción del H₂O con las superficies de los óxidos sucede, de forma general, como un mero proceso ácido/base que no implica cambios redox en los catalizadores ⁽⁹⁾ y, aunque un reciente estudio señala un proceso de reducción superficial del cerio inducido por la disociación del agua sobre ceria parcialmente reducida, éste debe entenderse como consecuencia de un proceso de redistribución de carga en el propio óxido en presencia de una capa superficial de grupos hidroxilo ⁽¹⁰⁾; en cualquier caso, no se esperaría que ocurriese ningún proceso redox superficial en la fase de cobre, de acuerdo a estudios previos sobre Cu₂O ⁽¹¹⁾.

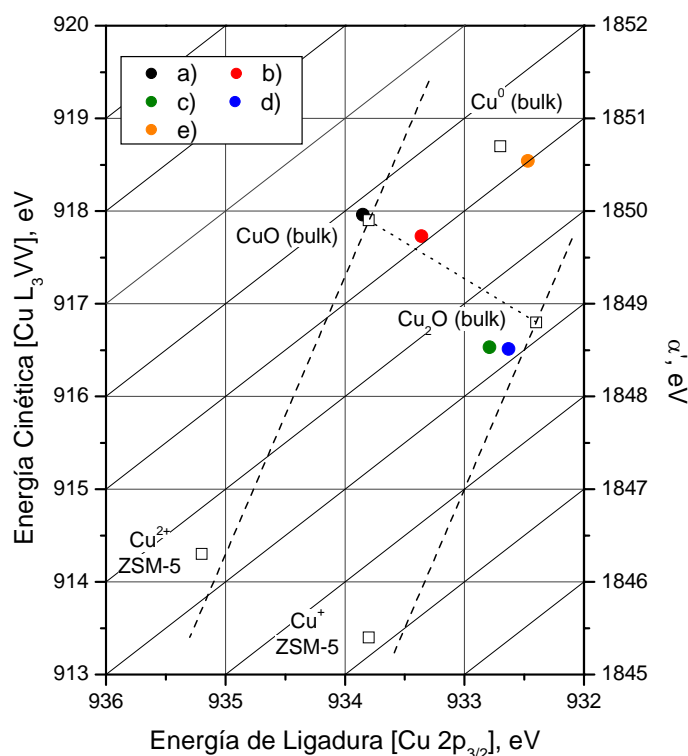


Figura 6.4.- Diagrama de Wagner del cobre para el catalizador Cu_6Ce_4 en las condiciones detalladas en la Tabla 6.1. Nótese que los puntos correspondientes a muestras de referencia se presentan como cuadrados vacíos.

Una posibilidad para explicar estos resultados podría estar relacionada con la producción de H_2 , a consecuencia del desarrolo de la reacción WGS, que podría actuar como agente reductor en las condiciones estudiadas. Sin embargo, es bien sabido que el monóxido de carbono es un agente reductor mucho más eficaz sobre este tipo de catalizadores ^(12, 13), como también se vio en los experimentos TPR realizados bajo H_2 y CO sobre estos sistemas (véase Apartado 2.1 – Capítulo IV).

Por otro lado, la explicación para el proceso de reducción observado al introducir H_2O en la mezcla de reacción podría estar relacionada con la no correlación entre el consumo de CO y la producción de CO_2 observados tras un análisis detallado de la evolución de los gases de salida durante el experimento XPS (Figura 6.1), que puede verse más claramente en el detalle ilustrado en la Figura 6.5. Se puede apreciar un máximo en la producción de CO_2 pocos minutos después de la introducción de H_2O en el sistema, mientras que la evolución de la señal de CO es mucho más gradual; este hecho nos indicaría que se está produciendo una desorción de CO_2 procedente de especies previamente adsorbidas en el catalizador.

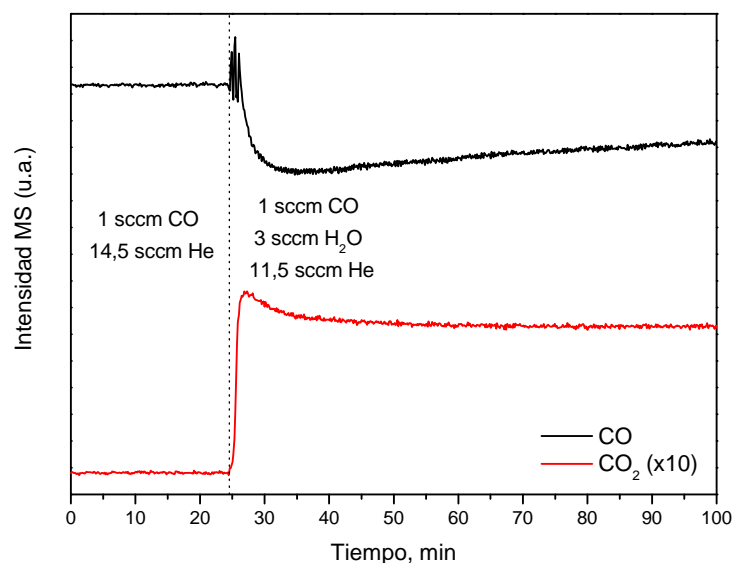


Figura 6.5.- Evolución de las señales correspondientes a CO y CO_2 tras la introducción de H_2O a 200 °C en una mezcla reactiva compuesta de CO (He) para el catalizador Cu_6Ce_4

En este sentido es relevante observar la evolución de los espectros XPS correspondientes al orbital C 1s al introducir agua en el sistema. Como puede observarse en la Figura 6.6, esta región está dominada por bandas situadas a 284,8 y 285,8 eV, que se pueden asignar a especies carbonilo ⁽¹⁴⁾ adsorbidas sobre centros de cobre parcialmente reducido, Cu^+ , en base al estado de oxidación superficial del cobre analizado anteriormente y a la elevada resistencia térmica de éstas especies ⁽¹⁵⁾. La presencia de dos bandas se relacionaría con la existencia de dos tipos de centros de adsorción de Cu^+ ; la banda a menores energías de ligadura, y que aparece desde un primer contacto del catalizador con CO a temperatura ambiente, estaría relacionado con especies Cu^+ -CO interfaciales, mientras que la banda a 285,8 eV, que se desarrolla principalmente al elevar la temperatura desde ambiente hasta 200 °C, se atribuiría a sitios de cobre más alejados de la interfase cobre-cerio, de acuerdo con el hecho de que la reducción del sistema bajo CO a temperatura ambiente se limita probablemente a las zonas interfaciales cobre-cerio, para extenderse posteriormente a zonas más alejadas de la interfase. Finalmente, se detecta una pequeña banda situada a 288,3 eV, que se asigna a especies carbonato.

Al introducir agua junto con el CO a 200 °C se puede observar (Figura 6.6) cómo se produce un descenso en la intensidad de la banda asociada a especies carbonato. Estos resultados apuntan, por tanto, a que la presencia de agua desestabilizaría las especies carbonato presentes en la superficie del catalizador, permitiendo un mejor acceso del CO, lo que facilitaría la reducción del catalizador.

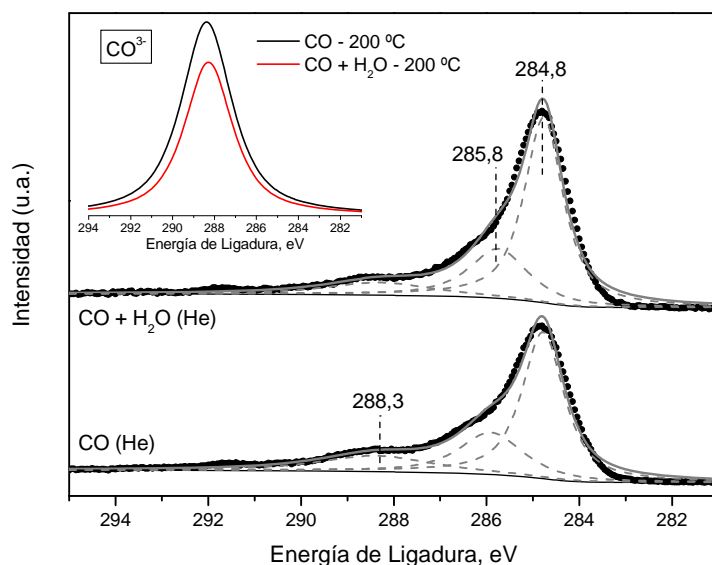


Figura 6.6.- Espectro XPS del orbital C 1s en el catalizador Cu6Ce4 bajo atmósfera de CO (He) a 200 °C en presencia o ausencia de H₂O. Se ha representado en mayor detalle (esquina superior izquierda) la banda atribuida a especies carbonato.

Con el objetivo de confirmar este proceso, este catalizador se estudió mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS) bajo condiciones similares. Tras someter a la muestra a una atmósfera de 1% CO (He) a 200 °C, se observan principalmente bandas correspondientes a especies hidroxilo, carbonato y una banda intensa asociada a especies Cu⁺-CO en base a las consideraciones descritas en capítulos anteriores (véase Apartado 1.3 – Capítulo V). Tras la introducción de agua en el sistema, manteniendo la temperatura a 200 °C, los principales cambios observados en el sistema, mostrados en la Figura 6.7, se relacionan con el incremento de la intensidad de las especies hidroxilo (consistente con la presencia de un proceso de disociación del agua relacionado con la reacción WGS, de acuerdo con la evolución de la corriente de salida observada en la Figura 6.1), un descenso (consistente con la formación de cobre metálico, como se muestra en la Figura 6.2, teniendo en cuenta que no se esperaría que los carbonilos de cobre metálico permanecieran estables a temperaturas de 200 °C ⁽¹⁵⁾) y un ligero desplazamiento al rojo de la banda asociada a especies carbonilo de Cu⁺ y, finalmente, y de acuerdo a la mencionada hipótesis, un descenso en la intensidad de las especies carbonato observadas.

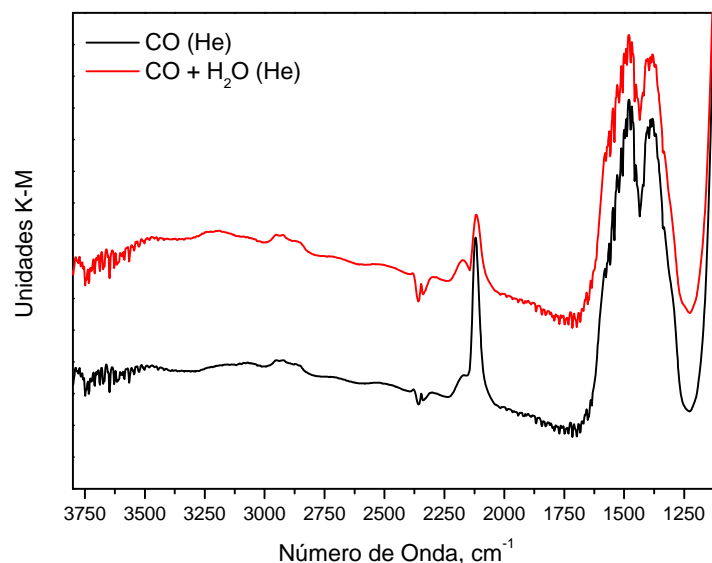


Figura 6.7.- Espectros DRIFTS obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 bajo atmósfera de CO (He) o $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (He) a 200°C .

La disminución en la intensidad de las especies carbonato detectadas mediante espectroscopía infrarroja viene acompañada, como ya se observó en los experimentos in-situ XPS, por la no correlación entre el consumo de CO y la producción de CO_2 , tal y como se observa en la Figura 6.8, indicando, de nuevo, que se produce la desorción de CO_2 procedente de especies carbonato presentes en el catalizador con anterioridad a la introducción de agua en el sistema.

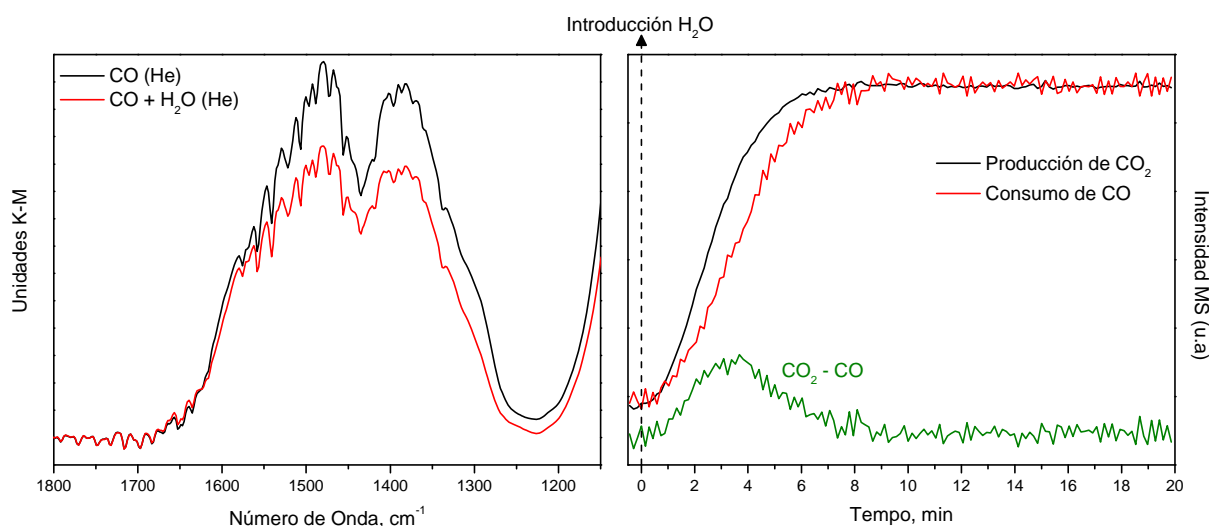


Figura 6.8.- Espectros DRIFTS (izquierda) y evolución de los gases de salida del reactor (derecha) a 200°C obtenidos al introducir H_2O a una mezcla reactiva de CO (He) para el catalizador Cu6Ce4 .

De acuerdo al espectro diferencia obtenido, que se muestra en la Figura 6.9, las especies carbonato que se desestabilizan tras la introducción de agua en el sistema corresponden principalmente a carbonatos mono/polidentados y a especies hidrógeno-carbonato, que dan lugar a

bandas situadas a 1475 y 1355 cm^{-1} y a 1597 y 1390 cm^{-1} respectivamente, junto con una menor contribución de especies carbonato con una coordinación bi/tridentada a las que corresponderían las bandas observadas a 1550 y 1295 cm^{-1} (16, 17, 18).

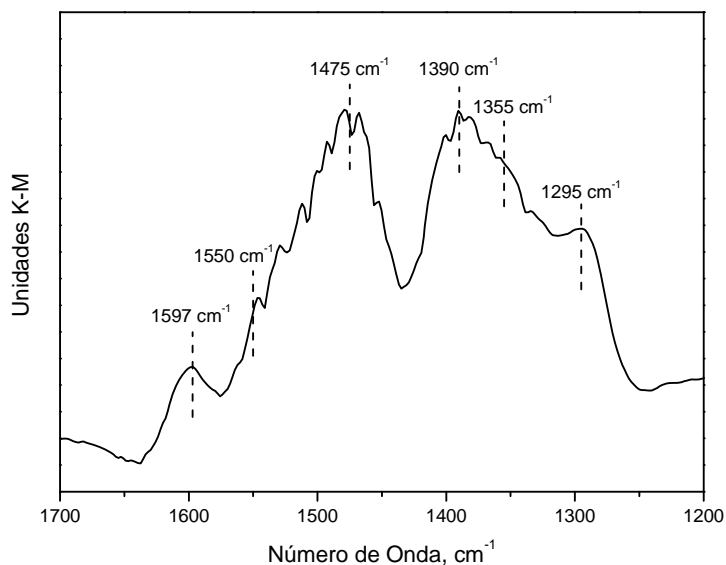


Figura 6.9.- Espectro DRIFTS diferencia entre los obtenidos para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo atmósfera de CO (He) a 200 °C en presencia y ausencia de H_2O .

La descomposición de especies carbonato en presencia de agua es un fenómeno que ya había sido reportado en catalizadores basados en ceria para la reacción WGS (19, 20). En nuestro caso, se ha observado también la reducción simultánea del catalizador cuando se produce la interacción de éste con el agua (Figura 6.2), lo que indica que estos carbonatos podrían estar bloqueando el mencionado proceso de reducción.

1.2.- EXPERIMENTOS OPERANDO-XRD

Con el objetivo de explorar los cambios que tienen lugar en la estructura de los sistemas inversos CeO_2/CuO durante su exposición a una atmósfera WGS, se llevaron a cabo experimentos *Operando-XRD* para los tres catalizadores considerados (Cu_6Ce_4 , $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ y $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$) bajo una mezcla de reacción compuesta por 1% CO y 3% H_2O (balance de helio).

Se partirá, con independencia del catalizador analizado, de un estado inicial mayoritariamente oxidado (se debe tener en cuenta que resultados de caracterización mediante diferentes técnicas previamente analizados indican un pequeño porcentaje de Ce^{3+}), de modo que, durante el transcurso del experimento, se producirá la reducción del sistema, tanto en la fase de cobre como en la de cerio.

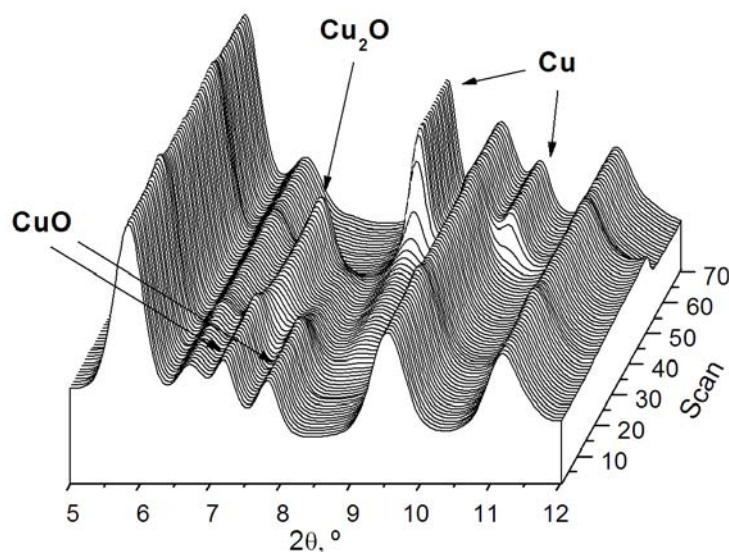


Figura 6.10.- Difractogramas de rayos X obtenidos bajo 1% CO y 3% H₂O (balance de He) para el catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄.

En base a consideraciones ya discutidas (véase Apartado 2.1 – Capítulo IV) observaremos de forma evidente la reducción del cobre a través de la desaparición de los picos de difracción correspondientes a la fase tenorita del óxido de cobre, y la consiguiente aparición de picos correspondientes a Cu₂O y/o cobre metálico; respecto al cerio, puesto que en ningún caso se alcanza un grado de reducción suficiente como para observar picos de difracción diferentes a los de la fase fluorita de la ceria, el proceso de reducción de esta fase se pondrá de manifiesto por la expansión de la red cristalina, consecuencia de la formación de Ce³⁺ asociada a la generación de vacantes de oxígeno en su estructura. En la Figura 6.10 pueden verse, a modo ilustrativo, los difractogramas obtenidos para el catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ a lo largo del experimento *Operando-DRIFTS*.

El análisis Rietveld de los difractogramas obtenidos muestra, para todos los sistemas estudiados, que se produce un proceso de reducción del catalizador en dos etapas que, a continuación, se analizará para el catalizador Cu₆Ce₄.

Como puede verse en la Figura 6.11, en un primer paso se observa la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺, junto con un pequeño grado de reducción de la ceria; en una segunda etapa, el cobre se reduce de forma masiva a cobre metálico, de nuevo de forma simultánea con la reducción de la fase de cerio. Durante todo este proceso de reducción, sólo se observan picos de consumo de CO y producción de CO₂, sin apreciarse en ningún momento producción de hidrógeno; sólo cuando la reducción es prácticamente completa, y existe una combinación de cobre metálico y ceria parcialmente reducida, comienza a observarse actividad WGS, lo que sugeriría, de acuerdo a diversos estudios ^(21, 22, 23) y en buena correlación con los resultados XPS obtenidos bajo atmósfera WGS, que los sitios activos para

esta reacción en este tipo de sistemas se componen de cobre metálico con un alto grado de interacción con ceria parcialmente reducida.

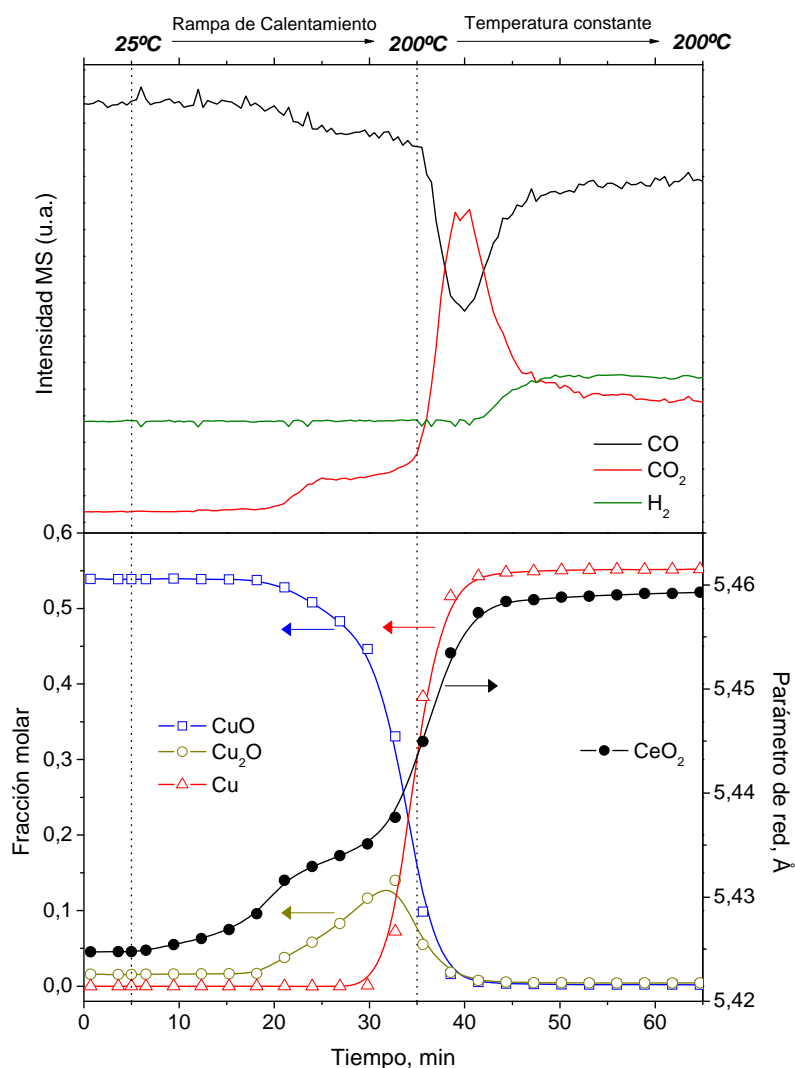


Figura 6.11.- Evolución de los gases de salida del reactor (arriba) y de las fases de cobre y el parámetro de red de la ceria (abajo) durante los experimentos Operando-XRD bajo 1% CO y 3% H₂O (balance de He) para el catalizador Cu₆Ce₄.

Como puede observarse en la Figura 6.12, los resultados obtenidos para los catalizadores dopados con Zn o Mn son similares en términos del esquema de reducción ya analizado bajo atmósfera WGS, siendo la principal diferencia el mayor grado de estabilización observado en éstos de la fase Cu⁺, especialmente en el caso del catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄, en el que incluso esta fase intermedia llega a ser la mayoritaria durante un tramo del experimento Operando-XRD.

En cualquier caso, para todos los catalizadores no se observa actividad WGS hasta que el proceso de reducción se ha completado y, llegado a ese punto, la actividad desplegada por los diferentes catalizadores es bastante similar (datos no mostrados).

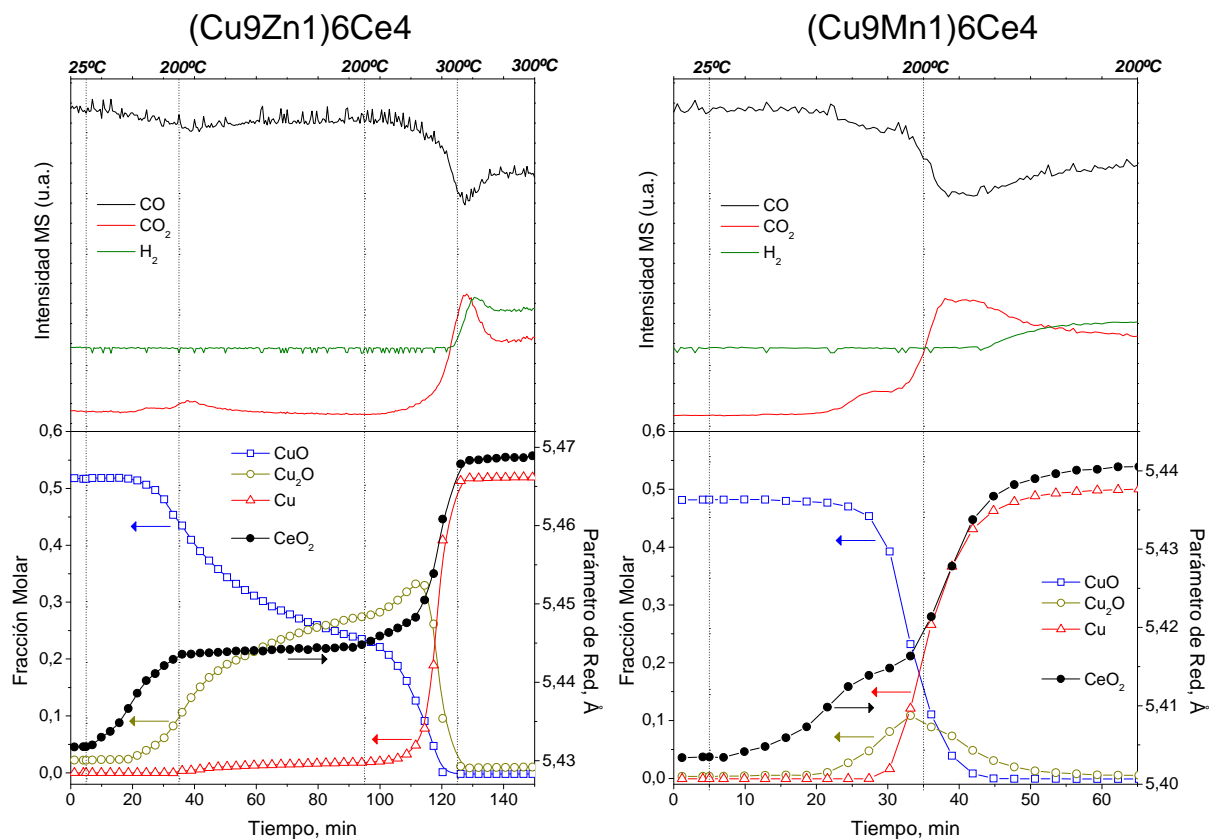


Figura 6.12.- Evolución de los gases de salida del reactor (arriba) y de las fases de cobre y el parámetro de red de la ceria (abajo) durante los experimentos Operando-XRD bajo 1% CO y 3% H_2O (balance de He) para los catalizadores indicados.

Se realizaron, finalmente, experimentos Operando-XRD sobre los sistemas inversos considerados tras un pretratamiento de reducción bajo 5% H_2 (He) a 500 °C, de forma que los catalizadores partieran de un estado totalmente reducido y, por tanto, no se apreciaron variaciones significativas en los difractogramas de rayos X obtenidos a lo largo del experimento.

Como se puede ver en la Figura 6.13, en estas condiciones se obtiene una mayor actividad WGS a bajas temperaturas respecto a la obtenida cuando se parte del catalizador oxidado, lo que se relacionaría con el hecho de que, en este caso, aún no se ha completado el proceso de reducción; sin embargo, para mayores temperaturas, no se aprecian diferencias de actividad significativas.

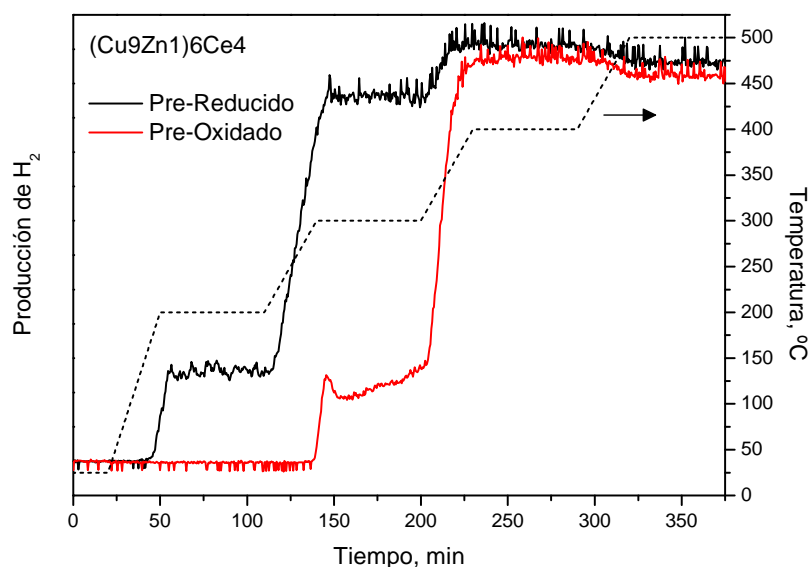


Figura 6.13.- Producción de H_2 a lo largo del experimento Operando-XRD bajo 1% CO y 3% H_2O (balance de He) para el catalizador $(Cu_9Zn_1)_6Ce_4$ en función del pretratamiento realizado.

1.3.- EXPERIMENTOS SSITKA-DRIFTS

Finalmente, con el objetivo de explorar el mecanismo por el que transcurre la reacción de desplazamiento del gas de agua sobre los sistemas inversos CeO_2/CuO estudiados, se llevaron a cabo experimentos SSITKA-DRIFTS ⁽²⁴⁾.

Los experimentos SSITKA (*Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis*), como se comentó anteriormente, se basan en la detección de una molécula marcada isotópicamente en la corriente de salida del reactor tras un cambio isotópico de uno de los reactivos en la corriente de entrada ⁽⁷⁾. En el caso que nos ocupa, se realiza un cambio entre ^{12}CO y ^{13}CO en la corriente de entrada, para analizar la evolución de $^{12}CO_2$ y $^{13}CO_2$ en la corriente de salida, manteniendo en todo momento un estado estacionario respecto al resto de reactivos empleados.

En la Figura 6.14 se puede observar la evolución de los productos de reacción WGS obtenidos durante el transcurso del experimento SSITKA-DRIFTS, en estado estacionario a 200 °C, alternando entre mezclas reactivas compuestas por 3% ^{12}CO + 3% H_2O (Ar) y 3% ^{13}CO + 3% H_2O (Ar + Kr), donde se puede comprobar que estos cambios no afectan de manera significativa a la cantidad de hidrógeno producida y, en consecuencia, el único cambio que se observa es la sustitución progresiva de ^{12}C por ^{13}C en el dióxido de carbono producido mediante la reacción WGS.

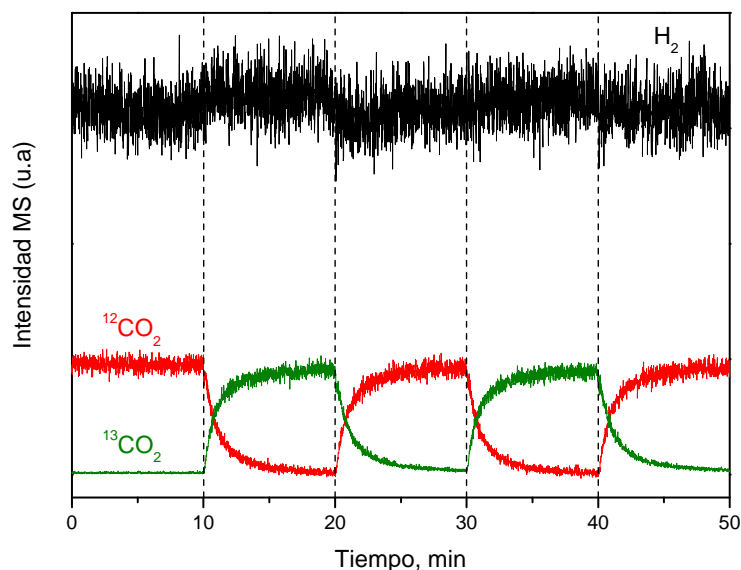


Figura 6.14.- Evolución de los productos de reacción WGS durante el experimento SSITKA-DRIFTS bajo atmósfera de 3%CO y 3% H₂O sobre el catalizador Cu6Ce4 a 200 °C.

Consideremos un esquema de reacción donde se produce la adsorción reversible de los reactivos para formar intermedios adsorbidos sobre la superficie del catalizador, que se desorberán posteriormente para formar los productos de reacción:



Si se opera en condiciones estacionarias de reacción, la cantidad de productos, intermedios y reactivos presentes en el sistema permanecerá constante en todo momento. Asumiendo que se realiza un cambio completo e instantáneo de un marcador isotópico en uno de los reactivos (como se ha comentado, en este caso se sustituirá ¹²CO por ¹³CO), éste se irá transmitiendo hacia los intermedios y finalmente se reflejará en la evolución de los productos de reacción con una velocidad que dependerá de la cantidad de especies intermedias presentes en el catalizador en las condiciones estudiadas y del tiempo de vida medio de las mismas o, dicho de otro modo, de la cantidad de sitios activos del catalizador y de su reactividad. Se debe tener cuenta, en todo caso, que al considerarse un proceso reversible, parte de los intermedios adsorbidos podrían desorberse de nuevo en forma de reactivos y, por tanto, los resultados obtenidos sólo tendrían en cuenta la cantidad de especies adsorbidas, y el tiempo de vida medio de las mismas, que darían lugar de forma neta a los productos, representando, por tanto únicamente una fracción del total de sitios activos presentes en el catalizador.

La obtención de estos parámetros se realiza a partir de la integración de la evolución de los productos de reacción marcados isotópicamente, referidos al valor que alcanzan en estado estacionario. Puesto que, aunque el montaje experimental empleado permite un cambio rápido y

suave entra las diferentes corrientes de entrada, éste no puede considerarse instantáneo, se debe tener en cuenta la evolución de un marcador isotópico inerte, Kriptón en este caso, que sólo dependerá de factores fluidodinámicos, como puede verse en la Figura 6.15.

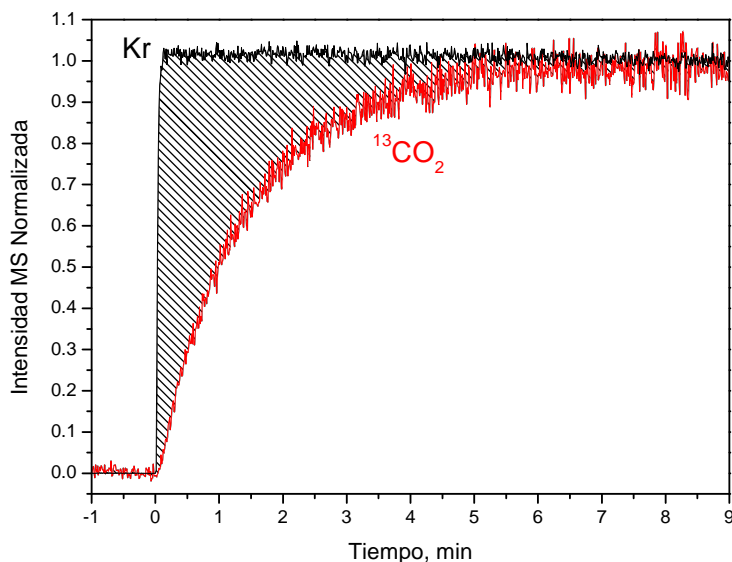


Figura 6.15.- Evolución normalizada de Kr y $^{13}\text{CO}_2$ a la salida del reactor durante el experimento SSITKA-DRIFTS bajo atmósfera de 3% CO y 3% H_2O sobre el catalizador Cu6Ce4 a 200 °C.

Si representamos los datos obtenidos a diferentes temperaturas bajo mezcla de reacción compuesta por 3% CO y 3% H_2O para el catalizador Cu6Ce4 (Figura 6.16), podemos observar cómo la cantidad de intermediarios absorbidos en la superficie del catalizador, y que posteriormente darán lugar a la formación de CO_2 , y que se sitúa en torno a los 0,5 μmol por mg de catalizador, aumenta de forma continua con la temperatura, lo que sería consistente con la reducción progresiva del catalizador bajo atmósfera WGS y con la identificación de los sitios activos para esta reacción con especies reducidas de cobre y cerio.

La reactividad de los sitios activos observados, expresada en términos frecuencia de conversión o *turnover frequency* (TOF), que nos indicaría la cantidad de moléculas de producto (CO_2) que se generan por unidad de tiempo para cada sitio activo, se sitúa entre 10^{-2} y 10^{-1} s^{-1} en el intervalo de temperaturas estudiado, valores en el rango de los habitualmente obtenidos para otros sistemas catalíticos basados en cerio o cobre para la reacción WGS ^(25, 26).

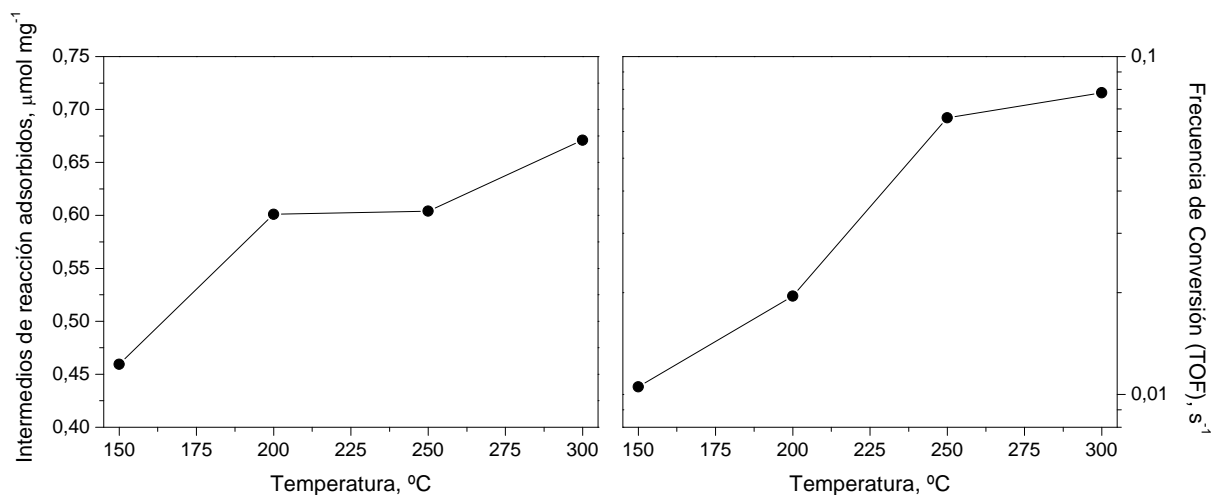


Figura 6.16.- Concentración de especies intermedias adsorbidas (izquierda) y reactividad de los sitios activos en las que éstas se encuentran (derecha) para el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla de reacción compuesta por 3% CO y 3% H_2O .

Se realizaron también análisis SSITKA para el catalizador Cu_6Ce_4 introduciendo un pequeño porcentaje de oxígeno (0,5%) en la mezcla de reacción WGS.

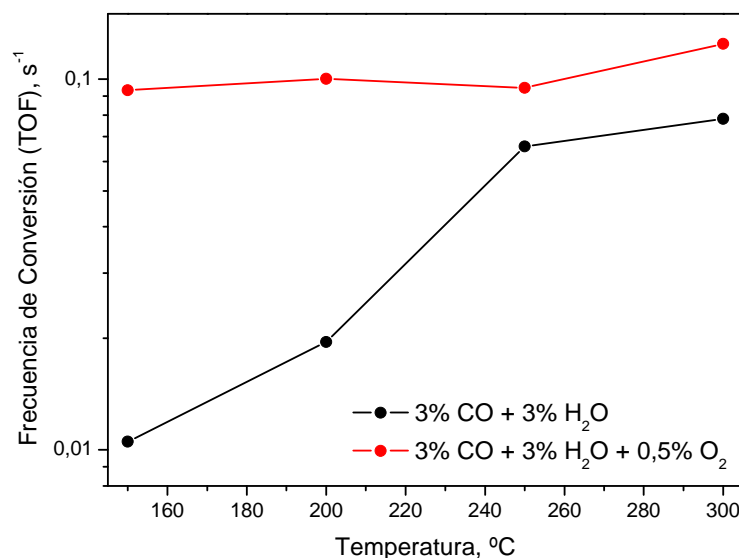


Figura 6.17.- Reactividad de los sitios activos para la producción de CO_2 en el catalizador Cu_6Ce_4 bajo mezcla de reacción compuesta por 3% CO y 3% H_2O , en presencia o ausencia de un 0,5% de O_2 .

Los resultados obtenidos en cuanto a la cantidad de especies intermedias adsorbidas sobre la superficie del catalizador son bastante similares a los obtenidos en ausencia de O_2 ; sin embargo, la reactividad de los sitios activos para la formación de CO_2 es bastante superior en presencia de oxígeno, especialmente a temperaturas de 200 °C o inferiores, como puede verse en la Figura 6.17, lo que apuntaría a cierto grado de promoción de la actividad WGS en presencia de O_2 . Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que esta técnica no puede diferenciar la procedencia del CO_2 obtenido y, al

introducir oxígeno en la mezcla de reacción, éste puede proceder tanto de la reacción WGS como de la propia oxidación del CO por parte del oxígeno, como se analizará en detalle más adelante.

Además del seguimiento realizado de los gases de salida del reactor, se monitorizó la superficie del catalizador durante el intercambio isotópico realizado ($^{12}\text{CO} \leftrightarrow ^{13}\text{CO}$) mediante espectroscopía infrarroja. Al producirse el mencionado intercambio isotópico, las bandas observadas mediante DRIFTS desplazarán su posición, al producirse una variación en la masa reducida del enlace cuya vibración da lugar a la señal infrarroja, conforme los procesos de adsorción y desorción de estas especies sobre la superficie del catalizado permitan la salida de las moléculas en las que el ^{12}C está presente, para adsorberse aquellas marcadas isotópicamente con ^{13}C . La velocidad a la que se produce este intercambio puede relacionarse con la evolución de los productos de reacción observada mediante espectrometría de masas para determinar qué especies de las detectadas mediante DRIFTS están involucradas en el mecanismo de reacción WGS ^(27, 28).

En la Figura 6.18 se muestran los espectros característicos obtenidos, para el catalizador Cu6Ce4 a 200 °C, antes de realizarse el intercambio isotópico, así como una vez se ha completado el mismo.

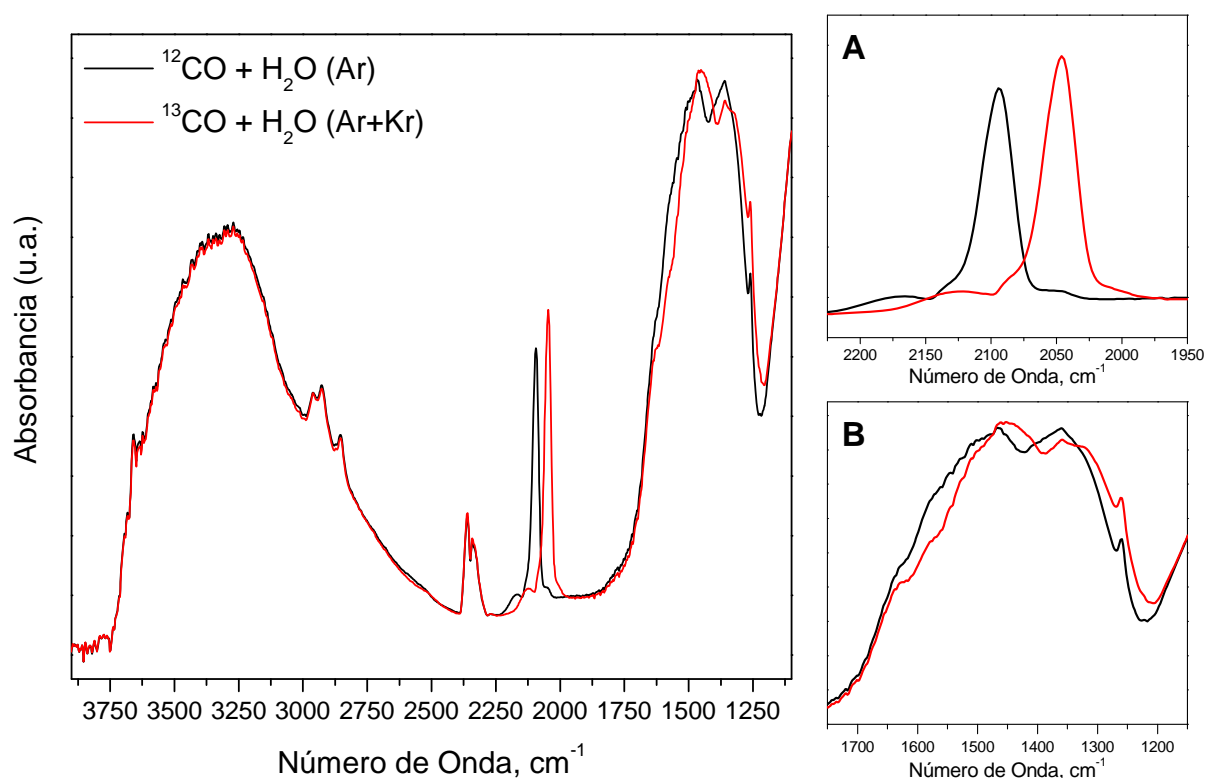


Figura 6.18.- Espectros DRIFTS obtenidos para el catalizador Cu6Ce4 (pretratado bajo O_2 diluido en inerte a 300 °C) a 200 °C antes de producirse el intercambio isotópico bajo 3% ^{12}CO + 3% H_2O (balance de Ar), así como una vez completado el mismo bajo 3% ^{13}CO + 3% H_2O + 0,85% Kr (balance de Ar). Se muestran ampliadas las zonas correspondientes a las especies carbonilo (A) y carbonato (B) en ambos casos.

Se observa una banda ancha entre 3800 y 2500 cm⁻¹, con un máximo aproximadamente a 3300 cm⁻¹, que puede atribuirse a especies hidroxilo unidas mediante puentes de hidrógeno ^(29, 30). En la región entre 2950 y 2850 cm⁻¹ se aprecian bandas intensas que pueden relacionarse con modos de vibración del enlace C-H asociado a especies formiato quimisorbidas sobre sitios de cerio o cobre ^(17, 18, 31, 32). La banda intensa que aparece aproximadamente a 2100 cm⁻¹ (bajo ¹²CO) se atribuye a especies carbonilo adsorbidas sobre sitios de cobre parcialmente reducido en base, principalmente, a su elevada estabilidad térmica ⁽¹⁷⁾. Finalmente, en la región entre 1800 y 1100 cm⁻¹ aparecen bandas atribuidas a especies de tipo carbonato (o formiato o carboxilato) ^(17, 18, 33). Se debe hacer notar la mayoría de las bandas relacionadas con especies formiato y carbonato aparecen incluso en el catalizador fresco, antes de ponerlo en contacto con la mezcla de reacción WGS, lo que indica que corresponderían a especies fuertemente estabilizadas generadas como consecuencia de la interacción del catalizador con la atmósfera.

Tal y como se observa en la Figura 6.18, las bandas atribuidas a especies formiato no experimentan ningún tipo de variación al producirse el intercambio isotópico, lo que muestra claramente que dichas especies no estarían involucradas en el mecanismo de reacción WGS en las condiciones experimentales empleadas.

Por el contrario, sí se observan cambios en las zonas relacionadas con las especies carbonilo y carbonato, lo que se aprecia de forma evidente en la Figura 6.19, donde se muestra la evolución temporal de los espectros diferencia (respecto al obtenido justo antes de sustituir ¹²CO por ¹³CO) en el transcurso del intercambio isotópico.

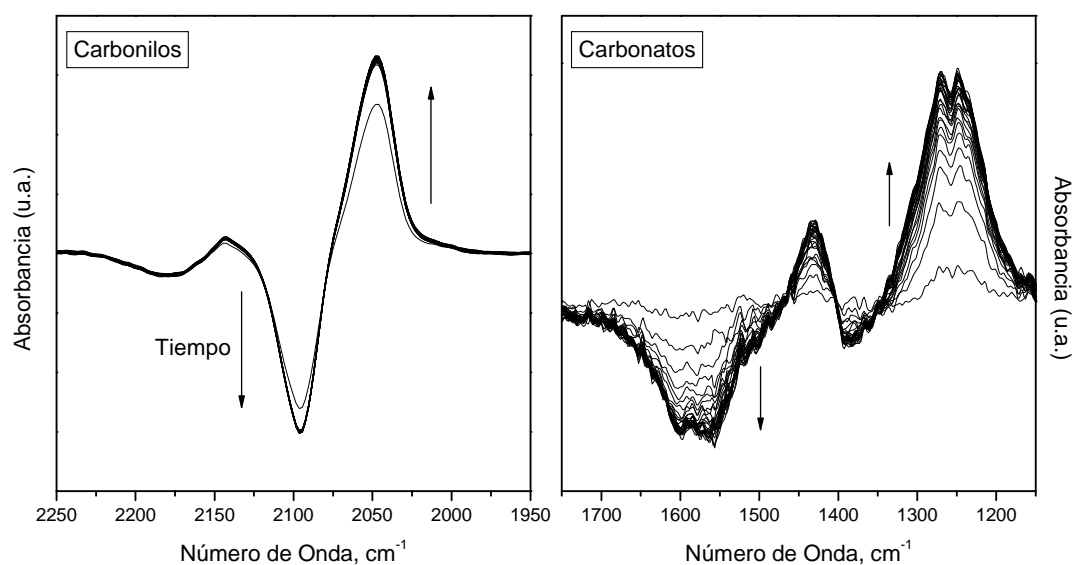


Figura 6.19.- Evolución de los espectros diferencia (respecto al obtenido bajo ¹²CO) para el catalizador Cu6Ce4 a 200 °C durante el intercambio isotópico ¹²CO → ¹³CO. Las flechas indican la evolución temporal.

Comparando la velocidad a la que se produce el intercambio de estas especies con respecto a la evolución observada para el $^{13}\text{CO}_2$ en la corriente de salida del reactor (Figura 6.20), podemos ver cómo las especies Cu^+-CO se intercambian de forma muy rápida, lo que nos indicaría que, en caso de participar en el mecanismo de reacción, estarían implicadas en un paso rápido previo a la etapa que determinaría la velocidad de reacción; por otro lado, podrían tratarse de meros espectadores de la reacción y, en este sentido, cabe recordar que los sitios activos para la reacción WGS sobre este tipo de catalizadores se relacionan generalmente con especies de cobre metálico ^(8, 34), para las que los correspondientes carbonilos presentan una estabilidad térmica más limitada y, por tanto, no se esperaría observarlos a las temperaturas empleadas. Respecto a la evolución general de las especies carbonato, el intercambio de éstas parece suceder a un ritmo próximo al observado para el CO_2 en la corriente de salida del reactor, lo que podría indicarnos que estas especies sí podrían estar involucradas en el mecanismo de reacción WGS en las condiciones experimentales estudiadas.

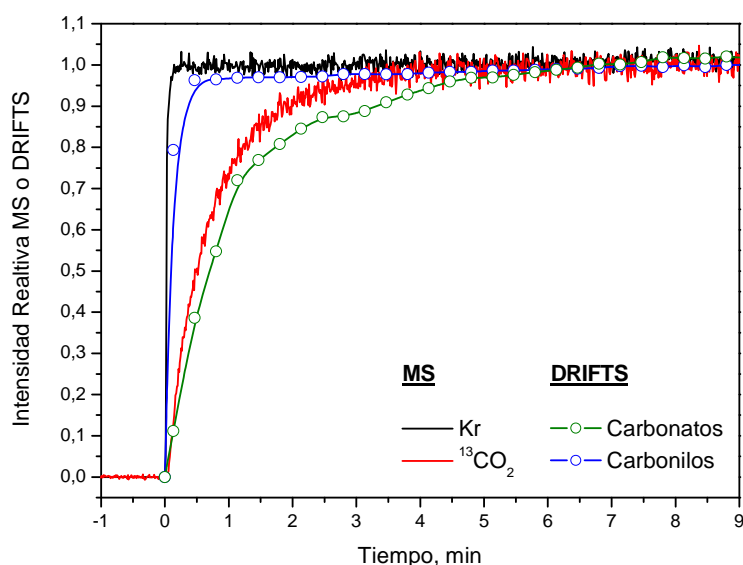


Figura 6.20.- Evolución de Kr y $^{13}\text{CO}_2$ observada mediante espectrometría de masas (MS) a la salida del reactor y evolución del intercambio de las especies carbonilo y carbonato monitorizadas mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS) durante intercambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ para el catalizador Cu_6Ce_4 a 200 °C.

Con el objetivo de determinar qué especies concretas de carbonatos podrían estar participando en el mecanismo de reacción WGS, se trató de reproducir la evolución de los espectros diferencia obtenidos experimentalmente, considerando la posición a la que se esperaba que aparecieran las bandas sobre este tipo de sistemas cobre-cerio ^(17, 35), y teniendo en cuenta el desplazamiento isotópico esperado al sustituir ^{12}C por ^{13}C .

Con todo ello, se consiguió un ajuste satisfactorio considerando la presencia de dos diferentes especies carbonato, cada una de ellas dando lugar a dos diferentes frecuencias de vibración, a 1570 y 1296 cm^{-1} y 1473 y 1361 cm^{-1} respectivamente, como se ilustra en la Figura 6.21.

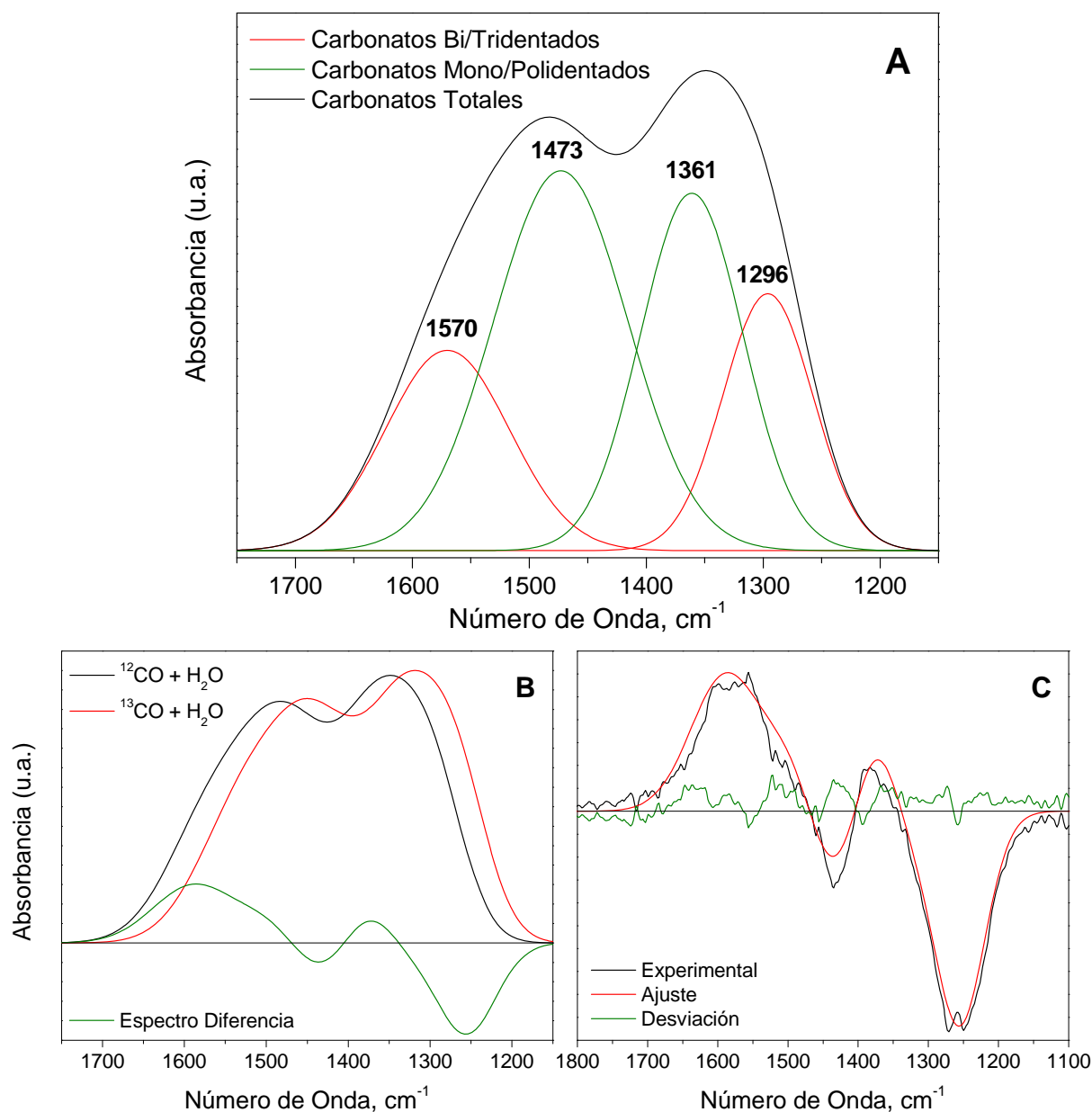


Figura 6.21.- Simulación de las bandas de carbonato presentes bajo atmósfera de 3% ^{12}CO + 3% H_2O (balance de Ar) que se intercambiarán al sustituir ^{12}CO por ^{13}CO (A). Simulación de las bandas carbonato bajo ^{12}CO , antes de realizar el intercambio, y en la mezcla equivalente con ^{13}CO , una vez éste se ha completado, así como del espectro diferencia entre ambas (B). Ajuste del espectro diferencia obtenido experimentalmente (C).

Las bandas situadas a 1570 y 1296 cm^{-1} se suelen asignar a carbonatos bidentados adsorbidos sobre ceria ^(17, 18, 36), aunque recientes estudios en base a cálculos DFT sugieren una coordinación tridentada ⁽³¹⁾. Por su parte, las bandas a 1473 y 1361 cm^{-1} se pueden asignar a carbonatos monodentados ⁽³⁶⁾ o (según estudios más recientes) polidentados ^(31, 36) quimisorbidos sobre ceria.

Si comparamos ahora la evolución observada para el $^{13}\text{CO}_2$ en la corriente de salida del reactor con la evolución del intercambio de cada una de las especies carbonato empleadas para el ajuste de los espectros DRIFTS obtenidos (Figura 6.22), podremos ver cómo, mientras que en el caso de los

carbonatos mono/polidentados el intercambio se produce de forma más lenta, lo que indicaría que estos podrían considerarse como meros espectadores de la reacción, la correspondiente a especies carbonato bi/tridentadas sí se ajusta bastante bien a la observada mediante espectrometría de masas para el $^{13}\text{CO}_2$.

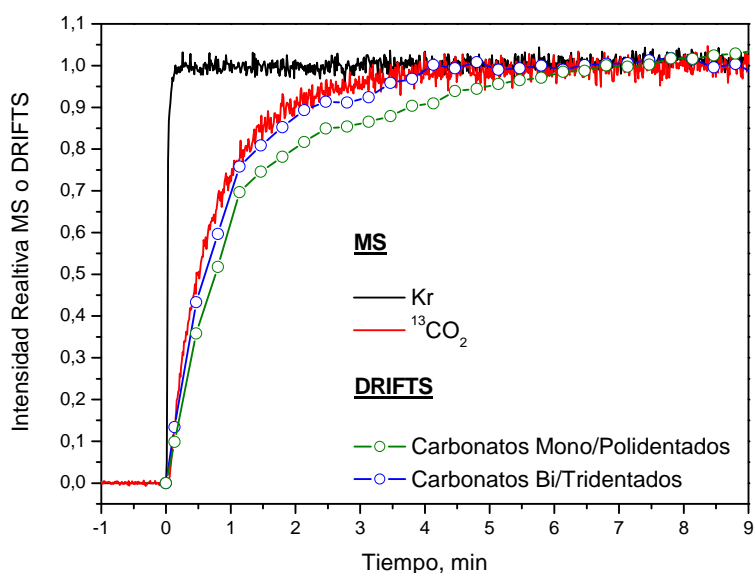


Figura 6.22.- Evolución de Kr y $^{13}\text{CO}_2$ observada mediante espectrometría de masas (MS) a la salida del reactor y evolución del intercambio de las diferentes especies carbonato ajustadas a partir de la monitorización de la superficie del catalizador mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS) durante el intercambio isotópico $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ para el catalizador Cu6Ce4 a 200 °C.

Estos resultados indicarían que este tipo concreto de carbonatos está implicado en el mecanismo de reacción WGS para los catalizadores inversos analizados, y bajo las condiciones experimentales estudiadas (3% CO + 3% H₂O a 200 °C).

2.- ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

El proceso WGS, tal y como se ha comentado, es un paso fundamental dentro del esquema de la producción de hidrógeno, no ya sólo como un primer paso en la eliminación del CO producido a través del reformado catalítico de hidrocarburos, sino como medio para incrementar la cantidad de hidrógeno obtenido.

La reacción WGS se lleva a cabo habitualmente en un rango de temperaturas limitado, por arriba, por la estabilidad de los catalizadores empleados y la temperatura de operación de los procesos de reformado y, por abajo, por la actividad de los catalizadores empleados, resultado entre 200 y 550 °C el rango típico de temperaturas en el que se desarrolla esta reacción, generalmente en dos etapas, de alta y baja temperatura ^(37, 38).

Los catalizadores basados en combinaciones entre cobre y ceria han mostrado una buena actividad para la reacción WGS a bajas temperaturas, así como buena estabilidad a elevadas temperaturas ^(39, 40), por lo que se realizó una serie completa de ensayos de actividad catalítica entre 200 y 500 °C para los tres catalizadores inversos ya analizados y optimizados para la reacción CO-PROX. El hecho de poder emplear un mismo tipo de catalizador para ambas reacciones implicadas en la producción y purificación de H₂ podría suponer una importante ventaja operativa en el desarrollo de estos procesos.

Para estos catalizadores inversos se estudió la actividad en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), tanto en una mezcla compuesta únicamente por los reactivos de esta reacción (5% CO y 15% H₂O (balance de He)) como estudiando el efecto de la introducción de H₂ (5% o 50%) y, finalmente, empleando una mezcla reactiva próxima a la que puede encontrarse en un proceso WGS real, en la que es habitual encontrar cantidades importantes de CO₂ (5% CO, 15% H₂O, 10% CO₂ y 50% H₂ (balance de He)).

También se ha estudiado el efecto de la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno (0,25%, 0,5% o 1%) en la mezcla de reacción, ya que se ha observado que su presencia puede afectar positivamente a la actividad WGS de diferentes catalizadores basados en cerio, incluyendo catalizadores de cobre-cerio ⁽⁴¹⁾.

En todos los casos se empleó una velocidad espacial de aproximadamente 15000 h⁻¹.

2.1.- ACTIVIDAD PARA LA REACCIÓN WGS

En la Figura 6.23 se puede observar la conversión obtenida para todos los catalizadores inversos cuando se utiliza una mezcla de reacción compuesta únicamente por CO y H₂O. Como se puede

apreciar, la conversión de equilibrio de CO en las condiciones empleadas es prácticamente del 100% a 200 °C, disminuyendo hasta aproximadamente el 91% a 500 °C.

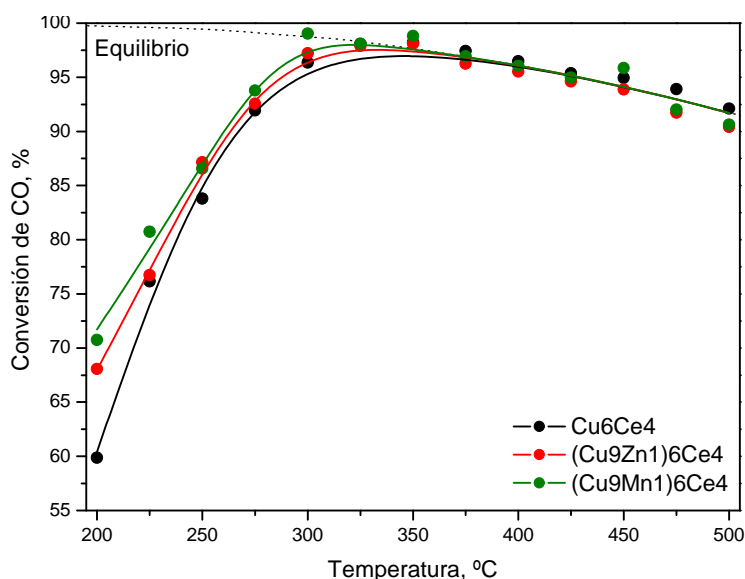


Figura 6.23.- Conversión de CO obtenida para los catalizadores indicados empleando una mezcla de reacción compuesta de 5% CO y 15% H₂O (balance de He). La línea de puntos indica los valores de conversión correspondientes al equilibrio termodinámico en las condiciones empleadas.

Podemos ver cómo todos los catalizadores inversos alcanzan valores de conversión muy próximos a los de equilibrio a 325 °C (98,2% de conversión de CO), manteniéndose, a temperaturas superiores, en la línea marcada por el equilibrio termodinámico incluso hasta 500 °C, no observándose, por tanto, ninguna desactivación en los catalizadores en el rango de temperaturas estudiado.

A bajas temperaturas, los catalizadores dopados con Zn o Mn presentan una mayor actividad que el catalizador Cu6Ce4, lo que es especialmente evidente a 200 °C, donde la conversión obtenida por éstos es aproximadamente de un 70%, mientras que con el catalizador no dopado sólo se alcanza un 60%. El catalizador (Cu9Mn1)6Ce4 es el que presenta una mayor actividad WGS en todo el rango de bajas temperaturas, alcanzando condiciones de equilibrio a 300 °C (98,7 % de conversión de CO).

Se realizó un ensayo de larga duración bajo esta misma mezcla de reacción (5% CO y 15% H₂O (balance de He)) para el catalizador Cu6Ce4, manteniendo la reacción a una temperatura de 300 °C durante 45 horas. Como se puede observar en la Figura 6.24, no se apreció ningún signo de desactivación en el transcurso del experimento, manteniéndose una conversión de en torno al 97,5%.

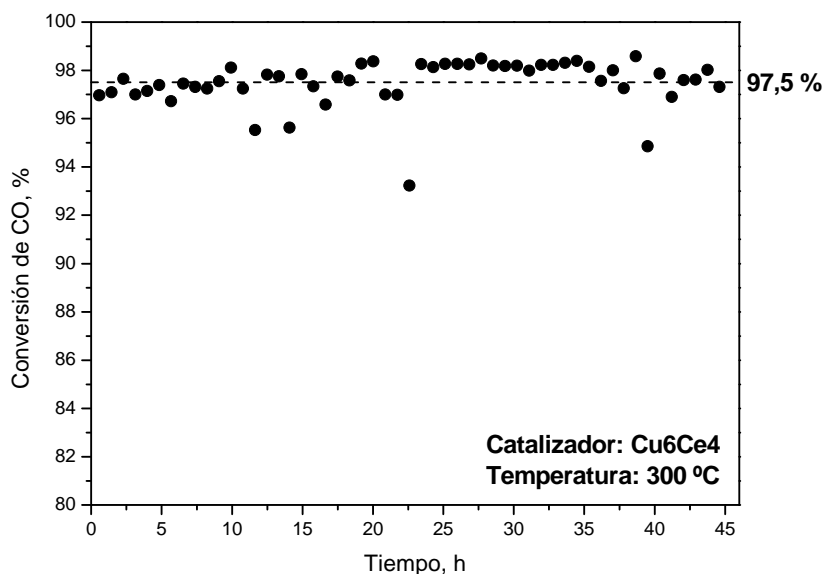


Figura 6.24.- Ensayo de larga duración realizado sobre el catalizador Cu6Ce4 bajo mezcla de reacción compuesta de 5% CO y 15% H_2O (balance de He) a 300 °C.

2.2.- EFECTO DE LA PRESENCIA DE H_2 Y CO_2

Una vez comprobado el potencial de los catalizadores inversos para la reacción de desplazamiento del gas de agua, se procedió a estudiar el efecto que tiene sobre su actividad la presencia de hidrógeno en la mezcla de reacción, pues no hay que olvidar que en condiciones reales la reacción WGS se lleva a cabo principalmente como un primer paso en la purificación de corrientes de hidrógeno procedentes del reformado de hidrocarburos.

Para ello se ensayó, en primer lugar, una mezcla de reacción compuesta por 5% CO, 5% H_2 y 15% H_2O (balance de He), estudiando así el efecto de la presencia de una pequeña cantidad de hidrógeno para, posteriormente, ensayar un contenido de hidrógeno del 50%, próximo al que puede encontrarse en una corriente real procedente de un proceso de reformado.

El primer efecto a considerar al introducir hidrógeno en la mezcla de reacción es la modificación de los valores de conversión de CO en el equilibrio. Como puede verse en la Figura 6.25, para temperaturas inferiores a 325 °C (punto en el que todos los catalizadores inversos alcanzaban condiciones de equilibrio en ausencia de H_2) la introducción de un 5% de H_2 no afecta de forma significativa a los valores de conversión de CO en el equilibrio, diferenciándose en poco más de un 1% a 325 °C, mientras que a mayores temperaturas la diferencia es más pronunciada. La introducción de un 50% de H_2 , sin embargo, afecta de manera muy drástica al equilibrio de la reacción WGS ya desde temperaturas muy bajas.

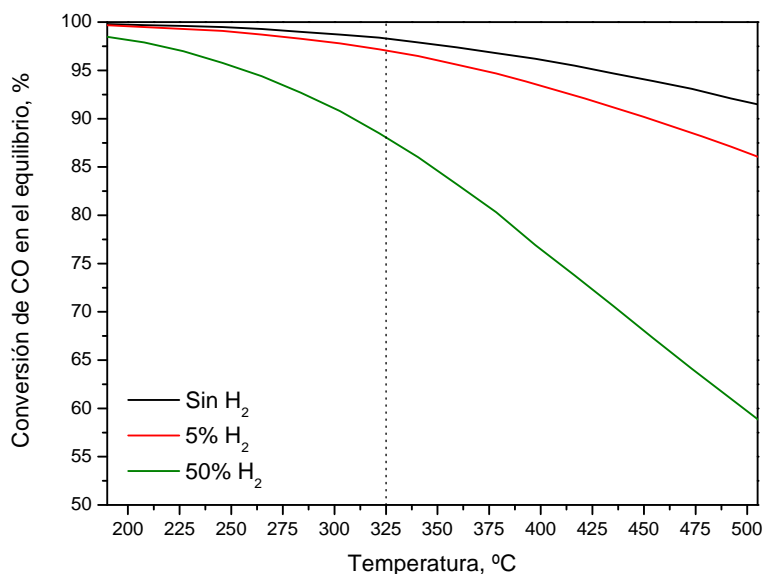


Figura 6.25.- Conversión de CO en condiciones de equilibrio en función de la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla de reacción, considerando en todo caso 5% CO y 15% H₂O.

En la Figura 6.26 se muestran los resultados obtenidos por todos los catalizadores inversos estudiados para la reacción WGS en presencia de hidrógeno. Podemos ver cómo al introducir un 5% de H₂ se obtienen resultados muy similares a los ya observados en ausencia de H₂, alcanzándose en todos los casos conversiones de equilibrio a una temperatura de 325 °C, y mostrando los catalizadores dopados una actividad ligeramente superior a la obtenida por el catalizador Cu₆Ce₄.

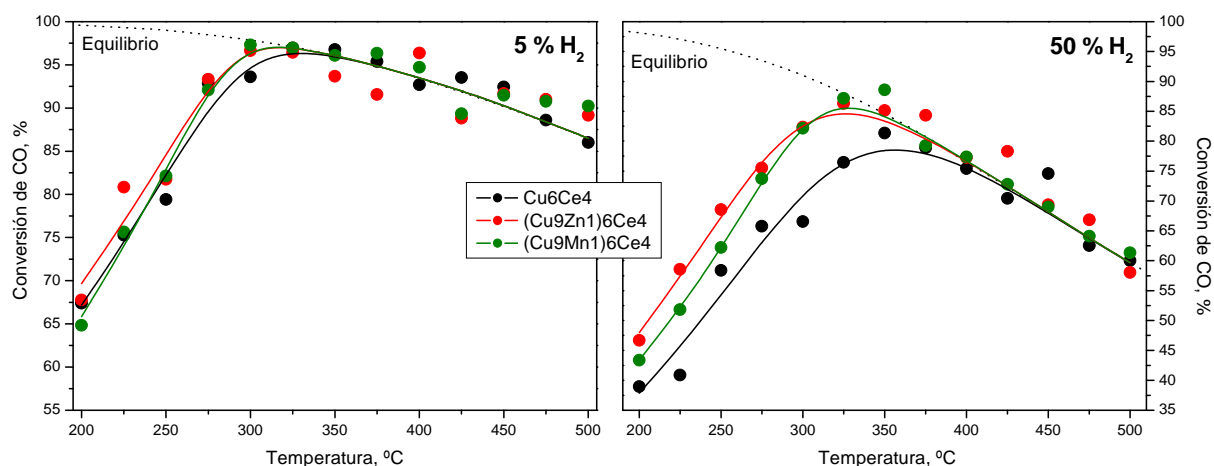


Figura 6.26.- Conversión de CO obtenida para los catalizadores indicados empleando una mezcla de reacción compuesta de 5% CO, 5% H₂ y 15% H₂O (balance de He) (izquierda) o 5% CO, 50% H₂ y 15% H₂O (balance de He) (derecha). La línea de puntos indica los valores de conversión correspondientes al equilibrio termodinámico en cada caso.

Cuando la cantidad de hidrógeno en la mezcla de reacción es mayor (50%) el efecto sobre la actividad WGS de los catalizadores es mucho más acusado, no sólo en regiones limitadas por el equilibrio termodinámico, sino también a bajas temperaturas, obteniéndose conversiones de en

torno a un 20% menos a 200 °C respecto a las obtenidas en ausencia de H_2 ; aún así, se alcanzan condiciones de equilibrio para todos los catalizadores entre 325 y 350 °C. Los catalizadores dopados, y especialmente el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$, muestran de nuevo en estas condiciones mejores resultados en el rango bajo de temperaturas que el catalizador no dopado, siendo las diferencias de actividad observadas mucho mayores en este caso que las observadas en los experimentos anteriores.

Si comparamos, para cada catalizador, la evolución del porcentaje de conversión de CO respecto a la correspondiente conversión de equilibrio en el transcurso de los ensayos de actividad catalítica en función de la cantidad de H_2 presente en la mezcla de reacción (Figura 6.27) veremos cómo no hay prácticamente diferencias (excepto en el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$, donde se aprecia un ligero descenso de la actividad) entre los datos obtenidos en ausencia de hidrógeno o en presencia de una pequeña cantidad de éste.

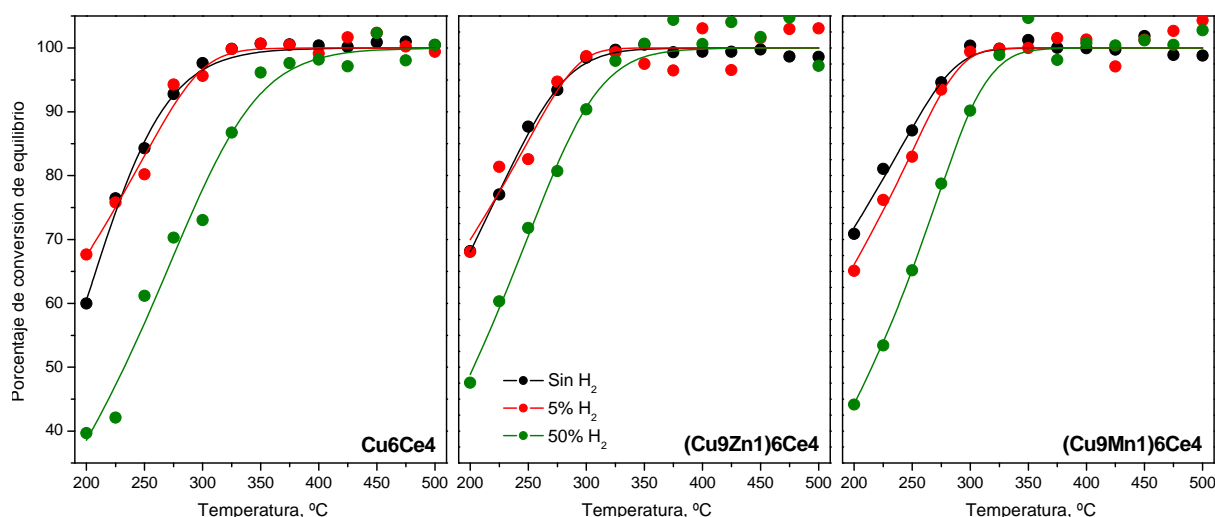


Figura 6.27.- Conversión de CO respecto a la conversión de equilibrio para los catalizadores indicados en función de la cantidad de hidrógeno presente en la mezcla de reacción WGS.

La introducción de grandes cantidades de H_2 , sin embargo, sí afecta en gran medida a la actividad WGS de estos catalizadores, siendo el catalizador no dopado el que se ve más fuertemente penalizado, y el catalizador dopado con Zn el menos afectado.

Finalmente se analizó el comportamiento de los diferentes catalizadores inversos bajo una mezcla de reacción WGS próxima a la que puede encontrarse en un proceso real, es decir, no sólo con una elevada concentración de hidrógeno, sino también con importantes cantidades de CO_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.28.

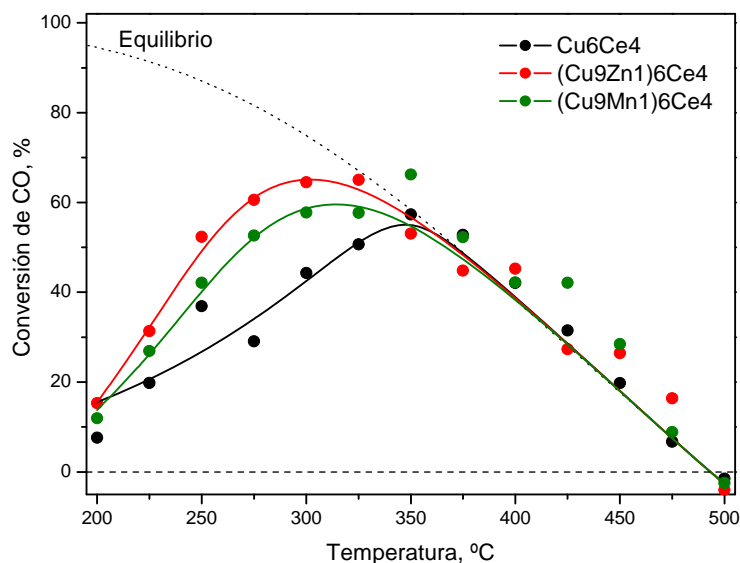


Figura 6.28.- Conversión de CO obtenida para los catalizadores indicados empleando una mezcla de reacción compuesta de 5% CO, 15% H₂O, 50% H₂ y 10% CO₂ (balance de He). La línea de puntos indica los valores de conversión correspondientes al equilibrio termodinámico en las condiciones empleadas.

Lo primero que se puede observar es la drástica disminución de los valores de conversión de CO correspondientes al equilibrio termodinámico cuando se introduce CO₂ junto con H₂ en tan elevadas cantidades; tan importante es este efecto que, para una temperatura de 500 °C, incluso se obtienen valores de conversión de equilibrio negativos, indicando el predominio en ese punto de la reacción WGS inversa ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

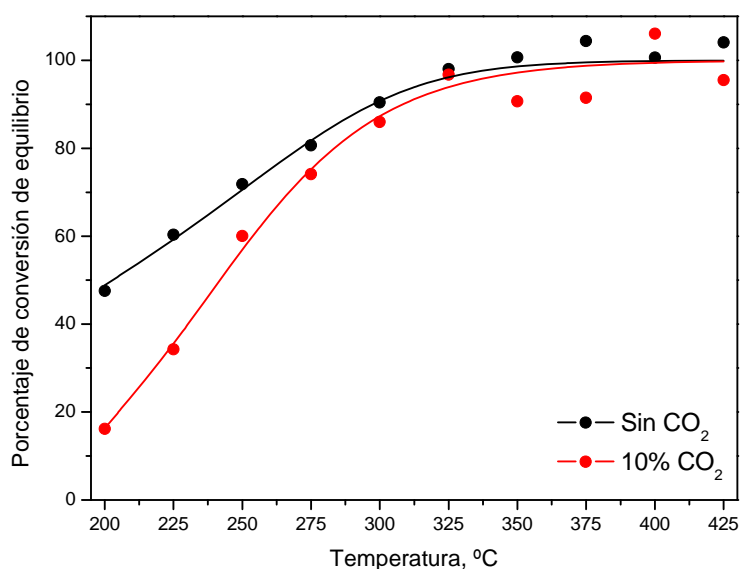


Figura 6.29.- Conversión de CO respecto a la conversión de equilibrio para el catalizador (Cu9Zn1)6Ce4 bajo una mezcla compuesta por 5% CO, 15% H₂O y 50 % H₂ (balance de He) en presencia o ausencia de un 10% CO₂.

Como podemos ver, todos los catalizadores alcanzan condiciones muy próximas al equilibrio a una temperatura de 350 °C. A temperaturas inferiores los catalizadores dopados presentan una actividad muy superior a la observada para el catalizador Cu_6Ce_4 , siendo el catalizador dopado con Zn el que presenta el mejor comportamiento en estas condiciones. En cualquier caso, se puede observar una clara limitación en la actividad WGS respecto a la observada en ausencia de CO_2 (Figura 6.29).

2.3.- EFECTO DE LA PRESENCIA DE O_2 . REACCIÓN WGS ASISTIDA POR OXÍGENO

El siguiente paso en el estudio de la actividad WGS de los catalizadores inversos CeO_2/CuO consistió en analizar el efecto que sobre ésta tiene la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno en la mezcla de reacción, pues se ha reportado que la presencia de O_2 puede provocar un aumento en la actividad WGS de diferentes catalizadores basados en ceria, incluyendo la de catalizadores de cobre-ceria ⁽⁴¹⁾, en la denominada reacción de desplazamiento del gas de agua asistida por oxígeno (OWGS - *Oxygen assisted Water-Gas Shift*).

Al introducir oxígeno en la mezcla de reacción WGS se da pie a que suceda, no sólo esta reacción, sino también la oxidación de CO, abriendo la posibilidad de unificar las reacciones WGS y CO-PROX en una única etapa, con las enormes ventajas operativas que ello supondría.

En primer lugar, se estudió la introducción de diferentes cantidades de oxígeno en una mezcla de reacción ausente de hidrógeno, compuesta exclusivamente por 5% CO y 15% H_2O (balance de He). Se emplearon concentraciones de O_2 de 0,25%, 0,5% y 1,0%, correspondientes, por tanto, a relaciones CO/O_2 de 20/1, 10/1 y 5/1, comparando los resultados obtenidos con los ya analizados en ausencia de O_2 .

Para cualquier concentración de O_2 y en todos los catalizadores inversos, se observa un consumo total del oxígeno introducido desde un primer contacto (a 200 °C) de la mezcla de reacción con el catalizador, lo que nos indica, puesto que no se ha introducido hidrógeno en la mezcla reactiva, que éste oxígeno se está consumiendo en la oxidación de CO. Este hecho repercutirá en el equilibrio de la reacción WGS ya que a disminuirse la concentración de CO mediante oxidación, la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$, en principio igual a 3, aumentaría y, por tanto, también lo haría la conversión de CO en el equilibrio.

Para todos los catalizadores inversos la conversión de CO es mayor en todo el rango de temperaturas estudiado cuanto mayor es la cantidad de oxígeno empleada, tal y como puede verse en la Figura 6.30 donde se muestran los resultados obtenidos para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$.

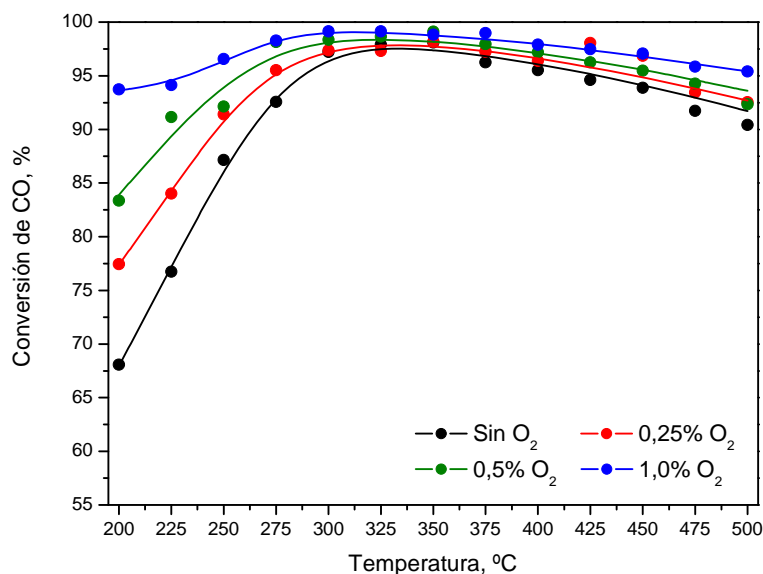


Figura 6.30.- Efecto de la introducción de diferentes cantidades de oxígeno sobre la conversión de CO obtenida para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ empleando una mezcla de reacción compuesta de 5% CO y 15% H_2O (balance de He).

Para cualquier concentración de O_2 empleada se alcanzan valores de conversión correspondientes al equilibrio termodinámico entre 325 °C y 350 °C; la mayor conversión de CO observada al incrementar la concentración de oxígeno introducida para temperaturas superiores se debe a la modificación del equilibrio anteriormente comentada. Para temperaturas por debajo de 325 °C, en las que aún no se han alcanzado condiciones de equilibrio, hay que considerar dos factores que pueden contribuir al aumento en la conversión de CO observado. Por un lado, la oxidación de parte del CO por el oxígeno introducido, y por otra un posible aumento de la actividad WGS en las condiciones empleadas.

Si consideramos únicamente el CO disponible para la reacción WGS, teniendo en cuenta que, como se ha comentado previamente, el oxígeno introducido se consume mediante la oxidación de CO de forma completa desde un primer instante para todos los casos, y considerando también la variación en el equilibrio WGS que se produce al introducir oxígeno en el medio, podemos comparar la actividad WGS alcanzada por los catalizadores inversos en función de la cantidad de oxígeno empleada.

Como podemos ver en la Figura 6.31, se observa un incremento en la actividad WGS al introducir oxígeno en la mezcla de reacción, mayor cuanto más elevada es la cantidad introducida.

Sin embargo, a pesar de que este aumento de la actividad WGS observado en presencia de oxígeno podría, potencialmente, incrementar la cantidad de hidrógeno producida, no hay que olvidar que la introducción de O_2 disminuye, y en una importante extensión, la cantidad de CO disponible para participar en la reacción WGS y, por tanto, susceptible de producir H_2 .

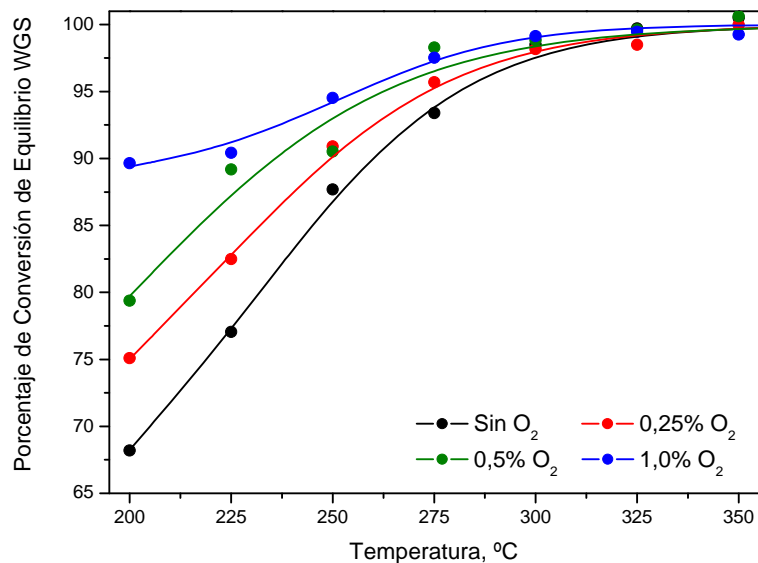


Figura 6.31.- Conversión de CO (considerando únicamente la reacción WGS) respecto a la conversión de equilibrio para el catalizador $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$ bajo una mezcla de reacción compuesta por 5% CO y 15% H_2O (balance de He) en función de la cantidad de oxígeno introducida.

De forma general, tal y como puede verse en la Figura 6.32, la introducción de oxígeno en la mezcla de reacción WGS resulta en una menor producción neta de hidrógeno. Únicamente para el catalizador Cu_6Ce_4 , para muy bajas temperaturas de reacción (200°C) y para relaciones CO/ O_2 bajas (10/1 o 20/1), se observa un aumento global en la producción de hidrógeno.

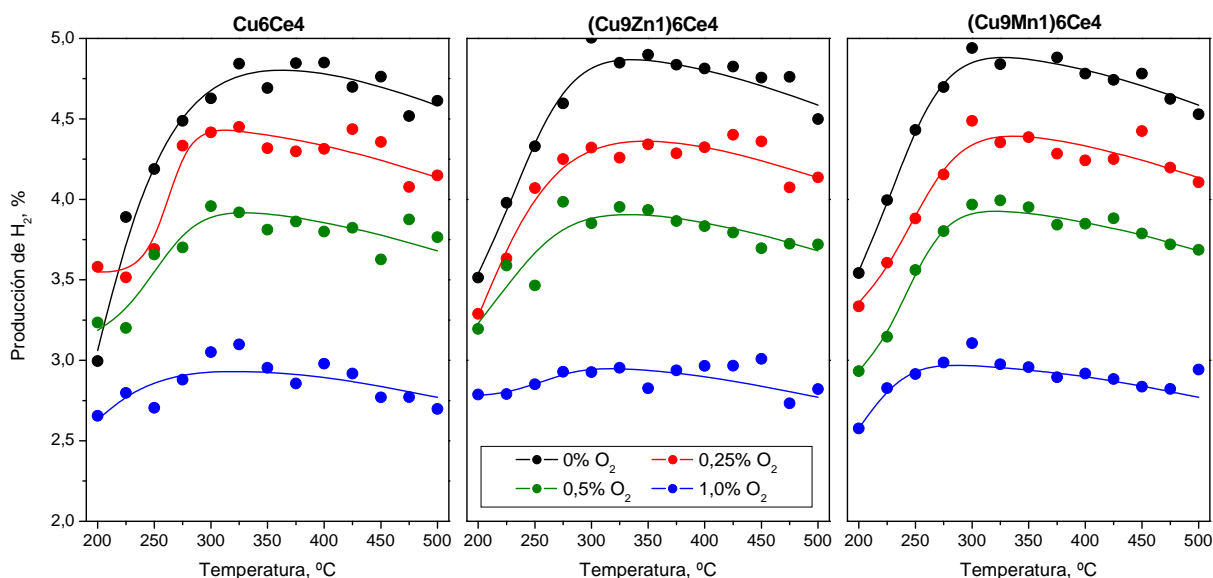


Figura 6.32.- Producción de hidrógeno para los catalizadores indicados bajo una mezcla de reacción compuesta por 5% CO y 15% H_2O (balance de He) en función de la cantidad de oxígeno introducida.

Hasta ahora se ha analizado la influencia de la presencia de oxígeno en una mezcla de reacción simple compuesta únicamente por CO y H_2O , resultando beneficiosa en términos de conversión de

CO (aunque no en cuanto a producción de H_2 en la gran mayoría de las situaciones), gracias a la oxidación de parte del CO y al aumento de la actividad WGS.

Sin embargo, en una situación real, la corriente que se introduce en un proceso WGS cuenta con elevadas cantidades de hidrógeno y su presencia podría afectar negativamente a la conversión de CO en presencia de O_2 , pues se deberá contar ahora con la posible oxidación de hidrógeno, reacción que competirá con la oxidación de CO, especialmente a las temperaturas propias de la reacción WGS.

Para analizar esta situación se han ensayado los diferentes catalizadores inversos en una mezcla de reacción con hidrógeno (5% o 50%), comparando los resultados obtenidos en ausencia de oxígeno y en presencia de un 0,5% de O_2 ($CO/O_2 = 10/1$), relación escogida como solución de compromiso entre el aumento de la conversión de CO y la disminución en la producción de H_2 producida al introducir O_2 en la mezcla de reacción WGS. En la Figura 6.33 se pueden observar los resultados de conversión de CO obtenidos para todos los catalizadores inversos en las condiciones estudiadas.

Como puede verse, la introducción de oxígeno en la mezcla WGS produce, en cualquier caso, un aumento en la conversión de CO a temperaturas superiores a 350 °C asociado a una modificación del equilibrio termodinámico producida bien por la oxidación de CO (análogamente a lo analizado anteriormente en ausencia de hidrógeno), o bien, más probablemente teniendo en cuenta las elevadas temperaturas consideradas, a la oxidación de parte del hidrógeno introducido, lo que disminuiría la concentración de uno de los productos de la reacción WGS, desplazando así el equilibrio hacia la derecha.

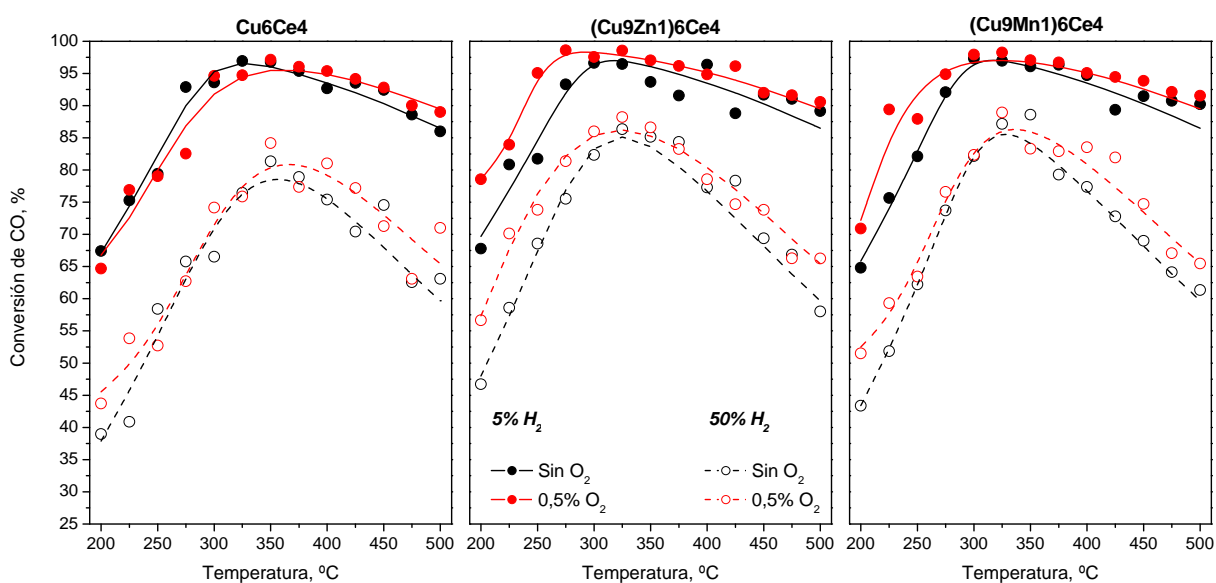


Figura 6.33.- Conversión de CO, para los catalizadores indicado, en función de la cantidad de hidrógeno (5% o 50%) y oxígeno (0% o 0,5%) introducida en la mezcla de reacción WGS.

Para temperaturas por debajo de 350 °C, los resultados obtenidos son diferentes en función del catalizador empleado, observándose en el catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ un aumento en la conversión de CO en presencia de oxígeno independientemente de la concentración de hidrógeno empleada, mientras que en el caso del catalizador Cu₆Ce₄ no se observan cambios significativos en la conversión de CO en ningún caso, y para el catalizador dopado con Mn sólo se observa un aumento de la conversión al introducir O₂ cuando se emplea una concentración de H₂ del 5%, pero no al aumentarla al 50%.

Este diferente comportamiento debe estar relacionado con la diferente selectividad de los distintos catalizadores inversos para la reacción de oxidación de CO respecto a la de H₂ que, como se concluyó al estudiar la reacción CO-PROX, es mayor en el caso de los catalizadores dopados y, especialmente para el catalizador (Cu₉Zn₁)₆Ce₄ (véase Apartado 2.2 - Capítulo V); de este modo, en las situaciones en las que se observa un aumento en la conversión obtenida debe predominar la reacción de oxidación de CO frente a la de H₂, mientras que cuando éste no se observa, el oxígeno introducido debe estar consumiéndose prácticamente en exclusiva en la oxidación de hidrógeno.

3.- DISCUSIÓN GENERAL

En términos generales, existe cierto consenso entre la comunidad científica acerca de la identidad de los sitios activos para la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) sobre catalizadores basados en la combinación entre cobre y cerio, identificándose éstos, por lo general, con especies de cobre metálico con un elevado grado de interacción con vacantes de oxígeno situadas en la ceria ^(21, 39, 42). Debemos tener en cuenta, sin embargo, que estos resultados se han obtenido a través del estudio de catalizadores convencionales cobre-cerio en configuración directa, para los que se relaciona habitualmente la actividad WGS con una elevada dispersión del cobre sobre el soporte de óxido de cerio que conduce, en general, a una mayor reducibilidad del sistema y a la estabilización de vacantes de oxígeno en el soporte, con la consiguiente generación de especies Ce^{3+} ⁽⁴³⁾. En este sentido, es conveniente señalar que estudios realizados para sistemas en los que se depositaba cerio sobre una superficie de cobre, llevados a cabo mediante microscopía de efecto túnel (STM), mostraron una gran estabilización de especies Ce^{3+} en la fase de cerio soportada, atribuyéndose también las buenas características de estos sistemas inversos para la reacción WGS a la presencia de sitios que combinan cobre metálico con ceria parcialmente reducida ⁽⁴⁾.

Los resultados analizados en los apartados anteriores, obtenidos a partir del estudio de los sistemas inversos CeO_2/CuO considerados en la presente memoria, relacionan, también, los sitios activos para la reacción WGS con especies de cobre metálico y ceria parcialmente reducida, en base principalmente a resultados *Operando*-XRD. Así, partiendo de un catalizador totalmente oxidado, no se detecta generación de H_2 y, por tanto, actividad WGS, hasta que no se observa un amplio grado de reducción del catalizador, tanto en la fase de como en la de cerio.

Debemos tener en cuenta, sin embargo, que tal asignación no puede ser concluyente en base únicamente a resultados basados en técnicas *bulk*, como la difracción de rayos X, pues éstas técnicas no serían capaces de detectar la posible presencia de fases minoritarias u otro tipo de microestructuras a nivel local presentes en la superficie del catalizador, que pueden ser las responsables de la actividad WGS en este tipo de sistemas. En este sentido, Flytzani-Stephanopoulos y col. han defendido recientemente la identificación de los sitios activos para esta reacción en catalizadores cobre-cerio con especies de Cu^+ , en base a la elevada estabilización de estas especies de cobre parcialmente oxidado producida por la fuerte interacción del cobre con el soporte de ceria ⁽²³⁾.

Sin embargo, se han obtenidos resultados mediante técnicas XPS en experimentos in-situ en los que se observa la formación de Cu^0 superficial, junto con un importante grado de reducción superficial de la fase de cerio, en el momento en el que se comienza a producir la reacción WGS, lo que apunta de forma clara hacia la identificación de los sitios activos para esta reacción con especies

de cobre metálico. Esta asignación estaría de acuerdo, además, con el aumento en la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador, en base a experimentos SSITKA, conforme aumenta la temperatura de reacción, teniendo en cuenta que se parte de un sistema totalmente oxidado que se reducirá al aumentar la temperatura bajo la atmósfera de reacción WGS hasta alcanzar, para el cobre, un estado totalmente reducido.

Uno de los aspectos en los que existe una mayor controversia se refiere al mecanismo por el que tiene lugar la reacción de desplazamiento del gas de agua sobre los catalizadores de cobre-cerio y, en general, sobre otros catalizadores metálicos soportados, habiéndose propuesto, de forma general, dos posibles modelos de reacción: redox o asociativo.

El primer modelo se basa en la adsorción de CO sobre sitios de cobre (generalmente se consideran especies Cu⁰, tal y como se discutió anteriormente), que se desorberá en forma de CO₂, generando una vacante de oxígeno en la fase de cerio, siendo finalmente reoxidado el catalizador mediante la adsorción disociativa del agua ^(44, 45).

El modelo asociativo se basa en la generación de especies intermedias, habitualmente se consideran especies formiato, a través de la reacción entre grupos CO e hidroxilo adsorbidos (estos últimos procedentes de la disociación del agua sobre las vacantes de la ceria), cuya descomposición daría lugar a los productos de reacción WGS: CO₂ y H₂ ⁽⁴²⁾.

Diferenciar entre uno y otro mecanismo de reacción es tremendamente complejo en base únicamente a datos cinéticos ⁽⁴⁶⁾, por lo que, generalmente, los análisis en este sentido se basan en el análisis de la evolución de las especies formiato observadas en la superficie del catalizador, cuya presencia se ha confirmado para la mayoría de los sistemas estudiados en condiciones de WGS, pero, hasta el momento, no se ha podido determinar de forma concluyente si éstas participan en el mecanismo de reacción, o son meros espectadores de la misma. En particular, no se conocen detalles a este respecto para la operación a temperatura relativamente baja, en torno a 200 °C. Para mayores temperaturas, existen datos que apuntan a la existencia de un mecanismo redox en base a las evoluciones químico-físicas observadas en los diferentes componentes del catalizador al someterle a interacciones con los reactivos individuales ⁽⁵⁾.

A este respecto, la realización de experimentos SSITKA-DRIFTS, cuyos resultados se analizaron en los apartados anteriores, descartó la participación de las especies formiato en el mecanismo de reacción WGS para los catalizadores inversos CeO₂/CuO a una temperatura de 200 °C. Estos resultados contrastan con otros obtenidos para catalizadores de Pt/CeO₂ en los que estas especies sí parecen estar involucradas en el mecanismo de reacción WGS a esta misma temperatura ⁽⁴⁷⁾. Las conclusiones obtenidas deben considerarse, por lo tanto, con la debida cautela, pues se ha

comprobado cómo el tipo de especies involucradas en el mecanismo de reacción WGS puede depender en gran medida de las condiciones experimentales específicas utilizadas en cada caso ⁽³⁷⁾.

Por el contrario, los resultados SSITKA-DRIFTS apuntaban a que un tipo concreto de especies carbonato, con una coordinación bi o tridentada, sí estaría implicada en el mecanismo de reacción WGS para los catalizadores inversos analizados y bajo las condiciones experimentales estudiadas. En este sentido, las especies carbonato ya habían sido propuestas en algún caso como intermedios de reacción sobre diferentes catalizadores basados en metales nobles soportados sobre ceria ^(20, 37, 48); de hecho, también aparecen involucrados en mecanismos que proponen a las especies formiato como intermedios de reacción, que se descompondrían en forma de H₂ y carbonatos, evolucionando posteriormente éstos últimos hacia la producción de CO₂ ^(37, 49).

Los resultados aquí obtenidos apuntan, sin embargo, a la descomposición de especies carbonato bi/tridentadas, no procedentes de la descomposición de formiatos, como el paso limitante de la reacción WGS para los catalizadores inversos CeO₂/CuO en las condiciones experimentales empleadas (200 °C y [H₂O]/CO = 1). Por otro lado, las especies carbonato, y particularmente aquellas con una coordinación mono/polidentada, identificadas a partir de los experimentos SSITKA-DRIFTS como meros espectadores de la reacción WGS, se han relacionado también, en base a resultados XPS y DRIFTS, con la inhibición de la actividad redox interfacial conducente a la formación de sitios activos de cobre metálico y ceria parcialmente reducida sobre estos mismos catalizadores. En este sentido, cabe mencionar la caída de la actividad WGS observada, para estos catalizadores inversos, cuando se introduce H₂ y CO₂ en la mezcla de reacción, que podría relacionarse, en base a resultados *Operando*-DRIFTS obtenidos al estudiar la reacción CO-PROX sobre este tipo de sistemas, con la formación de especies carbonato que afectarían a la actividad redox de los catalizadores CeO₂/CuO.

Todos estos resultados nos muestran un panorama enormemente complejo en cuanto al mecanismo por el que transcurriría la reacción WGS sobre los catalizadores de cobre-cerio, en el que las diferentes condiciones experimentales empleadas (y especialmente la temperatura de reacción considerada) tendrían una enorme importancia, y, por tanto, se requeriría aún una gran cantidad de trabajo para poder llegar a entenderlo de forma completa. En cualquier caso, se debe notar que la participación de especies carbonato en el mecanismo de reacción no descarta necesariamente que dicho mecanismo sea de tipo redox, como se ha propuesto para la reacción a mayor temperatura ⁽⁵⁾.

Finalmente, se estudió la influencia que tiene sobre la actividad WGS la presencia en la mezcla de reacción de pequeñas cantidades de oxígeno, en la denominada reacción de desplazamiento del gas

de agua asistida por oxígeno (OWGS). A este respecto, se han obtenido, en general, muy buenos resultados, en términos de conversión de CO, para diversos catalizadores basados en cerio ^(50, 51).

Estos resultados, en principio, podrían relacionarse con el CO consumido mediante combustión, lo que, ya de por sí, abre la puerta a la combinación de las reacciones WGS y de oxidación de CO en un único paso. Sin embargo, se ha comprobado que en estos sistemas se produce también un aumento en la actividad de la propia reacción de desplazamiento del gas de agua ⁽⁴¹⁾. De forma general, sin embargo, este aumento de la actividad WGS no es capaz de compensar, en términos de producción de hidrógeno, el CO que deja de estar disponible (al consumirse por oxidación) para generar hidrógeno a través de la reacción WGS ^(52, 53).

Los resultados obtenidos en los ensayos de actividad sobre los catalizadores inversos CeO_2/CuO estudiados para la reacción OWGS mostraron, de acuerdo con las consideraciones anteriormente expuestas, un aumento en la conversión de CO, conseguido, en parte, por la combustión del CO, pero también por un aumento claro de la actividad de la propia reacción WGS. Este aumento de conversión de CO se mantenía incluso al introducir elevadas cantidades de H_2 en la mezcla reactiva, aunque en este caso se podían observar importantes diferencias entre los distintos catalizadores inversos considerados, que se podían relacionar con la diferente selectividad que estos presentaban para la reacción CO-PROX.

Las explicaciones propuestas para justificar el aumento de la actividad WGS observada en presencia de O_2 se ha relacionado, por un lado, con la mayor facilidad detectada para la disociación de agua sobre superficies de cobre en la que se había preadsorbido oxígeno ⁽⁵⁴⁾; por otro lado, también se ha señalado la oxidación parcial de las especies CO quimisorbidas en las superficies metálicas del catalizador, lo que liberaría una mayor cantidad de sitios activos para la reacción WGS, como la responsable de este aumento de actividad ⁽⁴¹⁾.

En este sentido, los resultados SSITKA obtenidos para los sistemas inversos estudiados mostraron que la cantidad de sitios activos permanecía aproximadamente en los mismos valores con independencia de la presencia o ausencia de oxígeno en el medio de reacción, sin embargo, sí se observó que la reactividad de los mismos era superior en presencia de O_2 , especialmente a bajas temperaturas donde se observan los mayores niveles de promoción de la actividad WGS.

4.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, Arturo Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12064.
- 2.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, C. Belver. *Top. Catal.* 52 (2009) 1425.
- 3.- A. Martínez-Arias, D. Gamarra, M. Fernández-García, A. Hornés, P. Bera, Zs. Koppány, Z. Schay. *Catal. Today*. 143 (2009) 211.
- 4.- J.A. Rodríguez, J. Graciani, J. Evans, J.B. Park, F. Yang, D. Stacchiola, S.D. Senanayake, S. Ma, M. Pérez, P. Liu, J. Fernández-Sanz, J. Hrbek. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8047.
- 5.- L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungria, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3580.
- 6.- M.A. Bañares. *Top. Catal.* 52 (2009) 1301.
- 7.- S.L. Schohn, J.G. Goodwin Jr. *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- 8.- A. López Cámara, M. Monte, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa. *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2436.
- 9.- I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 1101.
- 10.- S.L. Harmer, W.M. Skinner, A.N. Buckley, L.-J. Fan. *Surf. Sci.* 603 (2009) 537.
- 11.- N. Ferretti, B. Balkaya, A. Vollmer, M. Neeb, W. Eberhardt. *J. Electron Spectrosc.* 156-158 (2007) 124.
- 12.- G. Sedmak, S. Hočevar, J. Levec. *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- 13.- H.C. Lee, D.H. Kim. *Catal. Today*. 132 (2008) 109.
- 14.- W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach, D. Menzel. *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 7741.
- 15.- M.B. Padley, C.H. Rochester, G.J. Hutchings, F. King. *J. Catal.* 148 (1994) 438.
- 16.- O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootscha, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- 17.- P. Bera, A. López Cámara, Aitor Hornés, A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 10689.
- 18.- C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi. *J. Chem. Soc. Farad. T.* 1. 85 (1989) 929.
- 19.- T. Shido, Y. Iwasawa. *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- 20.- S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner. *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2003) 271.
- 21.- X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 428.
- 22.- J.L. Ayastuy, E. Fernández-Puertas, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 7385.
- 23.- R Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S.-W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Today*. 180 (2012) 68.
- 24.- A. López Cámara, S. Chansai, C. Hardacre, A. Martínez-Arias. *Int. J. Hydrogen Energ* - Pendiente de publicación.

-
-
- 25.- D.-W. Jeong, H.-S. Potdar, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 4502.
- 26.- K. Nishida, I. Atake, D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira. *Appl. Catal. A: Gen.* 337 (2008) 48.
- 27.- F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch. *Catal. Today.* 126 (2007) 143.
- 28.- F.C. Meunier. *Catal. Today.* 155 (2010) 164.
- 29.- A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 92 (1996) 4669.
- 30.- A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret. *J. Chem. Soc. Faraday T.* 87 (1991) 1601.
- 31.- N. Vayssilov, M. Mihaylov, P.S. Petkov, K.I. Hadjiivanov, K.M. Neyman. *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23435.
- 32.- G.J. Millar, C.H. Rochester, K.C. Waugh. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 2785.
- 33.- O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootscha, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- 34.- L. Barrio, M. Estrella, G. Zhou, W. Wen, J.C. Hanson, A.B. Hungria, A. Hornés, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.A. Rodriguez. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3580.
- 35.- P. Bera, A. Hornés, A. López Cámara, Arturo Martínez-Arias. *Catal. Today.* 155 (2010) 184.
- 36.- C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley. *Catal. Today.* 50 (1999) 207.
- 37.- Ch. Ratnasamy, J.P. Wagner. *Cataly. Rev.* 51 (2009) 325.
- 38.- A. Platon, Y. Wang. *Water-Gas Shift Technologies En: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* American Institute of Chemical Engineers. K. Liu, C. Song, V. Subramani (Ed.). John Wiley & Sons, Inc. New Jersey 2010.
- 39.- X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 43.
- 40.- J.A. Rodriguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 1329.
- 41.- J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song. *J. Catal.* 277 (2011) 46.
- 42.- T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, J.W. Sobczak, V. Idakiev, D. Andreeva. *Appl. Catal. A: Gen.* 298 (2006) 127.
- 43.- P. Kumar, R.I. Idem. *Energ. Fuels.* 21 (2007) 522.
- 44.- Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 179.
- 45.- V.M. Shinde, G. Madras. *Appl. Catal. B: Environ.* 123–124 (2012) 367.
- 46.- A.S. Quiney, Y. Schuurman. *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5026.
- 47.- F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch. *Catal. Today.* 126 (2007) 143.
- 48.- A. Goguet, D. Tibiletti, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 20240.
- 49.- X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto. *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 69.
- 50.- T. Utaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi. *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 117.

- 51.- E.B. Fox, S. Velu, M.H. Engelhard, Y.-H. Chin, J.T. Miller, J.Kropf, C. Song. *J. Catal.* 260 (2008) 358.
- 52.- J. Kugai, J.T. Miller, N. Guo, C. Song. *Appl. Catal. B: Environ.* 105 (2011) 306.
- 53.- N.K. Gamboa-Rosales, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Catal. Today.* 176 (2011) 63.
- 54.- L. Jiang, G.-C. Wang, Z.-S. Cai, Y.-M. Pan, X.-Z. Zhao. *J. Mol. Struc. - Theochem.* 710 (2004) 97.

CAPÍTULO VII - CONCLUSIONES

El desarrollo de catalizadores eficientes para su empleo en procesos de producción/purificación de hidrógeno procedente de procesos de reformado (WGS y CO-PROX) es un paso clave en el avance de la tecnología del hidrógeno como una de las posibles vías de actuación para tratar de paliar los graves problemas económicos y, especialmente, medioambientales que se derivan del empleo masivo de combustibles fósiles. En particular, se ha prestado una gran atención en los últimos años al desarrollo de aplicaciones móviles (cabe comentar que el área de transporte es principal contribuyente a la contaminación ambiental), basadas en el empleo de pilas de combustible, en las que se pueda generar hidrógeno in-situ con un grado de pureza suficiente. En particular, en este ámbito, las actuaciones se enfocan a la eliminación de monóxido de carbono (CO) como principal veneno catalítico en la corriente del combustible empleado para alimentar dichas pilas.

En este contexto, en base a las buenas propiedades exhibidas por los catalizadores basados en combinaciones entre (óxidos de) cobre y cerio para las reacciones de producción/purificación de hidrógeno consideradas, y tomando como punto de partida los trabajos previos del grupo de investigación en el que se encuadra la presente Tesis Doctoral, se han preparado y estudiado catalizadores inversos CeO_2/CuO para su aplicación en las reacciones CO-PROX y WGS, habiéndose detallado los resultados más relevantes en el desarrollo de la presente memoria.

En una primera etapa, se realizó un proceso de optimización de estos catalizadores inversos en base a su comportamiento para la reacción CO-PROX, para lo que se consideraron diferentes factores como fueron la relación atómica Cu/Ce, el dopaje de la fase de cobre con diferentes metales (Zn, Mn, Co y Sn) y los parámetros de preparación (particularmente en la fase de calcinación) empleados. En este sentido, las principales conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

- La actividad para la oxidación de CO en corrientes ricas en hidrógeno disminuye conforme aumenta la relación atómica Cu/Ce en los catalizadores inversos (para Cu/Ce de entre 1/1 a 9/1), en buena correlación con la evolución del área específica de éstos. La actividad para la oxidación de H_2 sigue esta misma tendencia y, en base al balance entre la actividad para ambas reacciones de oxidación, la selectividad hacia CO_2 aumenta para relaciones Cu/Ce elevadas.
- El dopaje de la fase de cobre (con una relación atómica Cu/M = 9/1) con Zn o Mn produce una ligera mejora, en términos de actividad/selectividad CO-PROX; el dopaje con Sn o Co, por el contrario, promueve de forma importante la actividad en la oxidación de H_2 y, además, en el caso del cobalto, propicia la aparición de actividad no deseada en la reacción de metanación.

- La calcinación de los precursores de los catalizadores inversos CeO_2/CuO se optimiza para una temperatura de 500 °C en atmósfera de aire; temperaturas mayores provocan la segregación de las fases de cobre y cerio, mientras que menores temperaturas resultan en un menor nivel de selectividad frente a la oxidación de H_2 . La calcinación en atmósfera inerte a 500 °C resulta en una actividad CO-PROX muy limitada, debido a la formación de especies Cu^0 , menos activas, y/o a la presencia de residuos orgánicos procedentes de la síntesis que no se han podido eliminar mediante dicho tratamiento.

Tras el proceso de optimización referido, se seleccionaron los catalizadores inversos que presentaron las mejores propiedades para la reacción CO-PROX. Estos catalizadores (Cu_6Ce_4 , $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$ y $(\text{Cu}_9\text{Zn}_1)_6\text{Ce}_4$) presentan en todo caso una relación atómica nominal $\text{Cu}/\text{Ce} = 6/4$ y han sido calcinados en una atmósfera de aire a 500 °C. En dos de estos catalizadores se ha dopado la fase de cobre con Mn y Zn respectivamente, siempre manteniendo una relación Cu/M ($\text{M} = \text{Mn}$ o Zn) de 9/1.

Los catalizadores inversos seleccionados se caracterizaron química y estructuralmente, así como en cuanto a sus propiedades redox, mediante una amplia variedad de técnicas, proceso del cual se extrajeron las siguientes conclusiones:

- Los catalizadores inversos se componen de grandes partículas de óxido de cobre sobre las que se depositan cristales más pequeños de óxido de cerio. Los resultados obtenidos apuntan a cierto grado de incorporación del cobre en la estructura de la ceria; así mismo, en los catalizadores dopados con Zn o Mn, dichos dopantes parecen haberse incorporado mayoritariamente a la estructura del cobre
- Una parte del cobre, mayor en los catalizadores dopados, se encuentra en forma amorfa en los catalizadores inversos. Esta porción del cobre presenta una mayor resistencia a los procesos redox que las estructuras cristalinas.
- Los catalizadores inversos se reducen de forma secuencial (interfase - cobre - ceria) bajo atmósfera de CO, mientras que la reducción se lleva a cabo de forma simultánea en ambas fases bajo atmósfera de H_2 . El proceso de reducción del catalizador tiene lugar a más baja temperatura bajo CO que bajo H_2 .

El comportamiento de estos catalizadores para la reacción CO-PROX se estudió mediante la realización de diferentes ensayos de actividad catalítica; así mismo, estos catalizadores se analizaron mediante diferentes técnicas bajo atmósfera de reacción. Las principales conclusiones que se obtuvieron a partir de estos experimentos fueron las siguientes:

- Se identificaron los sitios más activos para la oxidación de CO sobre los catalizadores inversos CeO_2/CuO con centros Cu^+ interfaciales, mientras que para la oxidación de H_2 se relacionaron con especies Cu^+ o Cu^0 en zonas en las que no se produce una fuerte interacción entre cobre y cerio. A pesar de dicha asignación, se detectó cierto grado de competencia a baja temperatura entre las reacciones de oxidación de CO y H_2 , lo que indica que los centros Cu^+ interfaciales también podrían ser capaces de oxidar hidrógeno.
- A pesar de haber comprobado la importancia de las especies Cu^+ interfaciales en el proceso de oxidación de CO sobre este tipo de sistemas, no se ha podido correlacionar la intensidad de las especies Cu^+ -CO observadas mediante DRIFTS a temperatura ambiente bajo mezcla de reacción CO-PROX con la actividad en la oxidación de CO para los diferentes catalizadores inversos estudiados, lo que apunta a una influencia de los heteroátomos dopantes sobre las propiedades químicas de las especies activas de cobre.
- Se ha atribuido la menor actividad observada en presencia de CO_2 a una limitación en la actividad redox de los catalizadores, manifestada principalmente por la menor capacidad para generar especies Cu^+ -CO interfaciales, relacionada principalmente con la presencia de especies hidrógeno-carbonato en zonas interfaciales cobre-cerio. En cuanto al efecto de la presencia de agua, éste se relaciona con fenómenos de condensación y bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte de moléculas H_2O .

Finalmente, los catalizadores inversos que habían sido previamente optimizados y estudiados para la reacción CO-PROX, se estudiaron también para su empleo en la reacción WGS, a través de la realización de diferentes ensayos de actividad catalítica y de su análisis, mediante diferentes técnicas, en condiciones de reacción WGS. En este sentido, las principales conclusiones a las que se pudo llegar se resumen en los siguientes puntos:

- Cobre y cerio se reducen simultáneamente en un proceso en dos etapas bajo mezcla WGS; el agua facilita la reducción del sistema a través su participación en la descomposición de especies carbonato presentes en la superficie del catalizador a nivel interfacial, lo que favorece los procesos redox interfaciales que permiten la generación de sitios activos para la reacción.
- Los sitios activos para la reacción WGS sobre los catalizadores inversos analizados se relacionan con especies de cobre metálico con un elevado grado de interacción con ceria parcialmente reducida.

- El mecanismo de reacción WGS en las condiciones estudiadas y que permiten completar estudios anteriores sobre este tipo de sistemas ($[\text{CO}]/[\text{H}_2\text{O}] = 1$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$) no parece implicar a especies formiato o $\text{Cu}^+\text{-CO}$. Por el contrario, las especies carbonato y, entre ellas las que cuentan con una coordinación bi/tridentada, sí parecen actuar como intermedios de reacción WGS para los catalizadores inversos CeO_2/CuO .
- La introducción de pequeñas cantidades de oxígeno en la mezcla de reacción WGS provoca un aumento en la actividad WGS de los catalizadores inversos analizados, lo que unido al consumo de CO mediante oxidación, provoca un aumento en la conversión de CO obtenida, incluso en presencia de importantes cantidades de H_2 . Por el contrario, en términos de producción de hidrógeno, la presencia de O_2 es, en términos generales, perjudicial para los sistemas inversos CeO_2/CuO .